



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

Máster en Ciencia e Ingeniería de Materiales

**MICROFIBRILACIÓN IN SITU DE MEZCLAS BIOBASADAS DE
PLA_{REX}-PA10.10 MEDIANTE ESTIRAMIENTO EN CALIENTE
DURANTE EL PROCESO DE EXTRUSIÓN**



Memoria y Anexos

Autor: Arnau Vidal Domènech
Director: Jonathan Cailloux
Convocatoria: Febrero 2018

Resumen

El presente proyecto se centra en la producción y caracterización de mezclas biobasadas de poli(ácido láctico) (PLA), modificado estructuralmente mediante un extensor de cadena (SAmfE), y una biopoliamida (PA). El objetivo es hacer la mezcla mediante un estiramiento en caliente “in situ” durante el proceso de extrusión promover una microfibrilación de poliamida.

La selección de los porcentajes de SAmfE para la modificación del PLA fue obtenida mediante un procesado por amasadora Brabender. Posteriormente se obtuvieron las mezclas mediante tres etapas de extrusión. Las dos primeras están centradas en la obtención del PLA modificado estructuralmente, utilizando una cantidad nominal de 1,25% de SAmfE, al cual nos referiremos como PLA_{REX}. Finalmente en la última etapa se hace el procesado de la mezcla, utilizando distintos estiramientos en caliente para promover la microfibrilación y obtener diferentes granzas de la mezcla.

Se procede a una caracterización morfológica de las muestras mediante la microscopia electrónica de barrido (SEM) y se observa que existe una fibrilación en la dirección de estiramiento. Con un estudio calorimetría diferencial de barrido (DSC) se obtienen las transiciones térmicas de los materiales. Por último, con un análisis reométrico se verifica que las mezclas modificadas presentan mayor resistencia del fundido.



Agradecimientos

M'agradaria expressar el meu agraïment al meu tutor Jonathan Cailloux per guiar-me en el projecte durant la seva realització, i a la Dra. M^a Lluïsa MasPOCH, per oferir-me la possibilitat de realitzar el projecte a les instal·lacions del Centre Català del Plàstic. Durant aquesta estada al CCP, he valorat enormement els coneixements que he anat adquirint i l'experiència de treballar amb un equip d'investigació.

També vull mencionar al Dr. Orlando Santana per tots els consells i coneixements que m'ha aportat al llarg del projecte. La seva constant supervisió i implicació ha ajudat a tirar endavant el treball.

Gràcies a tot l'equip del CCP, i en especial al David Loaeza i a la Violeta García per la seva gran ajuda tant en la part pràctica com en la teòrica.

Finalment, gràcies a la meva parella i a la meva família pel suport que sempre he rebut i que ha permès arribar a on sóc ara.



Índice

RESUMEN	I
AGRADECIMIENTOS	III
1. MOTIVACIONES	1
2. INTRODUCCIÓN	3
2.1. Biopolímeros	3
2.2. Compuestos	3
2.3. Objetivos del trabajo.....	4
3. MATERIALES	5
3.1. El poli(ácido láctico) (PLA)	5
3.1.1. Historia.....	5
3.1.2. Síntesis del PLA	5
3.1.3. Propiedades	7
3.1.4. Aplicaciones	7
3.1.5. Mecanismos de degradación	8
3.2. Extensor de cadena	9
3.3. Biopoliamida (PA.10.10)	10
3.4. Materiales utilizados	12
3.4.1. PLA 4032D	12
3.4.2. Joncryn [®] ADR 4400	12
3.4.3. Zytel [®] RS LC1000 BK385	13
4. MÉTODOS DE PROCESAMIENTO	14
4.1. A escala de laboratorio	14
4.2. A escala de planta piloto	15
4.2.1. Etapa 1: Preparación del concentrado	15
4.2.2. Etapa 2: Extrusión Reactiva	16
4.2.3. Etapa 3: Mezcla de PLA _{REX} con PA.....	17
5. MÉTODOS EXPERIMENTALES	20
5.1. Ángulo de contacto	20
5.2. Caracterización térmica (DSC)	22
5.3. Caracterización morfológica (SEM)	23
5.4. Caracterización reológica (Reometría capilar)	24

6.	ANÁLISIS Y RESULTADOS	26
6.1.	Ángulo de contacto.....	26
6.2.	Brabender	29
6.3.	SEM	31
6.4.	DSC	37
6.4.1.	PLA y PLA modificado.....	37
6.4.2.	Mezclas biobasadas	39
6.5.	Reometría capilar.....	42
7.	ANÁLISIS DEL IMPACTO AMBIENTAL	45
8.	CONCLUSIONES	47
9.	ANÁLISIS ECONÓMICO	49
10.	BIBLIOGRAFÍA	51
ANEXO		55
A1.	Manual de utilización del equipo de reometría capil-lar	55
A2.	Exportar de CSWMain a Excel	61

1. MOTIVACIONES

Este Trabajo de Final de Máster se engloba en un convenio de colaboración entre la Universidad Politécnica de Catalunya (UPC) y la Escuela Europea de Ingenieros de Materiales (EEIGM). Gracias a la colaboración del Centre Català del Plàstic (CCP) se dispone de una propuesta de proyecto y las instalaciones adecuadas para llevarlo a cabo.

El proyecto tiene por objeto principal obtener y caracterizar mezclas de polímeros biobasadas de poli(ácido láctico) (i.e. PLA) como fase principal y poliamida (i.e. PA) de fase secundaria, fomentando una microfibrilación de la segunda fase.

La elección del tema responde principalmente a tres planteamientos: el primero de ellos es el importante crecimiento que ha experimentado el PLA en el campo de la impresión 3D durante los últimos años; el segundo es el interés en fomentar la producción de polímeros que no provengan de la transformación de hidrocarburos; el tercero tiene relación con las ventajas que poseen el PLA y la PA, como son la biodegradación, materias primas de fuentes renovables, buenas propiedades mecánicas, biocompatibilidad, entre otros.

Sin embargo, durante el procesamiento el PLA sufre pérdida de propiedades termo-mecánicas debido a la degradación del material a altas temperaturas. Por lo tanto, en primer lugar hay que conseguir una estabilidad térmica para conseguir un mejor procesamiento a escala industrial.

Una vez conseguida la estabilidad del material, el objetivo es mejorar la propiedades mecánicas del PLA para hacerlo competitivo respecto a los polímeros tradicionales derivados del petróleo. Mediante la generación de fibras de PA en el interior, se podría mejorar estas propiedades y a la vez manteniendo su mayor ventaja, es decir, el origen renovable de las materias primas.

2. INTRODUCCIÓN

El presente proyecto se centra en la obtención y caracterización de mezclas de poli(ácido láctico) (PLA) con biopoliamida (PA) con el objetivo de mejorar las propiedades del PLA, consiguiendo además un control sobre el comportamiento del material. Además, es de vital importancia en el proyecto el uso de materia prima de origen renovable para reducir el impacto ambiental.

2.1. Biopolímeros

En el presente proyecto se utilizaron materiales bioplásticos debido a sus características y su impacto ecológico con claros objetivos a una mejora medioambiental. Se considera bioplásticos a aquellos materiales que son biobasados, biodegradables o que cumplen ambos requisitos [1].

- *Biobasado*: material que deriva completamente o en parte de productos biológicos derivados de la biomasa, como por ejemplo el maíz, la celulosa o la caña de azúcar [2].
- *Biodegradable*: el material es sensible a la biodegradación. La biodegradación es un proceso químico por el cual determinados microorganismos convierten el material en sustancias como agua, dióxido de carbono y abono [3].

Actualmente, se erigen como una clara alternativa a los polímeros tradicionales para reducir la dependencia a los combustibles fósiles y sus correspondientes emisiones de dióxido de carbono. La creciente concienciación de la población sobre el cambio climático y la limitación de recursos, junto con la subida del precio del petróleo, ha provocado un incremento importante de este grupo de polímeros [4,5].

La producción de bioplásticos está en un crecimiento continuo, y si se consigue mejorar la tecnología de procesamiento es previsible que siga aumentando [1]. Dentro de los biopolímeros, el de mayor interés industrial es el PLA, muy atractivo por su biocompatibilidad [6].

2.2. Compuestos

En este trabajo se va a trabajar con la idea de matriz y refuerzo. Estos términos provienen del campo de los compuestos. Un compuesto es un material formado por una mezcla heterogénea de dos o más materiales. En un material compuesto existen múltiples dominios de fase. Un dominio de fase continuo consiste en un único dominio de esta fase en una mezcla heterogénea a través de la cual podemos definir un camino continuo que une todas las zonas fronterizas de los restantes dominios de fase presentes. El dominio de fase continuo es mayormente conocido por matriz. La fase dispersa se conoce como refuerzo.

En el caso actual también se utiliza el concepto de fibra. En un compuesto fibroso, existe una matriz de un material y fibras de otro. La orientación y el número de fibras determinan la resistencia mecánica del compuesto [50].

2.3. Objetivos del trabajo

El objetivo principal de este proyecto es la obtención de microfibras in situ de poliamida en una mezcla con poli(ácido láctico), además de llevar a cabo su caracterización. Para llegar a esta finalidad, se establecen los siguientes pasos:

Paso 1. Procesamiento reactivo a escala de laboratorio (amasadora, 40g/lote).

- 1.1) Determinación de las condiciones de procesado (temperatura, tiempo de residencia, concentración de agente reactivo).

Paso 2. Procesamiento reactivo a escala de planta piloto (más de 5kg/h).

- 2.1) Adaptar las condiciones del procesamiento reactivo (determinadas en el Paso 1) al proceso de extrusión con un equipo de doble husillo.
- 2.2) Producción de mezclas biobasadas microfibriladas in situ de PLA_{REX}-PA, mediante un estiramiento en caliente y temple durante la etapa de extrusión.
- 2.3) Cálculo del ángulo de contacto para el PLA, el PLA modificado y la PA.
- 2.4) Caracterización morfológica.
- 2.5) Caracterización térmica.
 - Influencia de la morfología observada en el comportamiento térmico de las mezclas producidas.
- 2.6) Caracterización reológica.
 - Realización de un manual de funcionamiento para un reómetro capilar.
 - Evaluación de la resistencia del fundido.

Los trabajos experimentales han sido realizados en el Centre Català del Plàstic (CCP) y la Escola d'Enginyeria Barcelona Est (EEBE).

3. MATERIALES

En este apartado se describen y tratan las diferentes materias primas utilizadas a lo largo del proyecto (i.e. PLA, PA, agente extensor de cadena).

3.1. El poli(ácido láctico) (PLA)

El poli(ácido láctico) (PLA) es un polímero bio-basado que pertenece a la familia de los poliésteres alifáticos. El ácido hidroxilo carboxílico, 2-hidroxipropanoico ($C_3H_6O_3$) o ácido láctico, es su unidad constitucional repetitiva.

3.1.1. Historia

El PLA fue sintetizado por primera vez en 1845 por Theophile-Jules Pelouze a través de la policondensación del ácido láctico. Más adelante, en el año 1932, Wallace Hume Carothers desarrolló un método de polimerización de lactida para producir PLA, y fue posteriormente patentado por DuPont en 1954 [7]. Durante muchos años su uso estaba limitado a aplicaciones biomédicas debido a su elevado precio y su baja masa molecular. Finalmente, se consiguió polimerizar un PLA de mayor masa molecular y comercializable a través de una reacción de apertura de anillo de lactida. Actualmente los principales productores de PLA a gran escala son Cargill Dow LLC (Estados Unidos), Mitsui Chemicals Inc. (Japón), Purac (Países Bajos) y Teijin Limited (Japón) [8].

3.1.2. Síntesis del PLA

La síntesis del PLA de alta masa molecular ocurre generalmente en dos etapas consecutivas: la primera la síntesis del ácido láctico y la segunda la polimerización. El ácido láctico se puede obtener por síntesis química o a través de una fermentación anaeróbica bacteriana de carbohidratos, principalmente azúcares de origen vegetal (almidón del maíz, caña de azúcar, remolacha azucarera).

El ácido láctico contiene un carbono quiral en su estructura molecular debido a la presencia de los grupos hidroxilo y carboxilo, que puede provocar reacciones intermoleculares e intramoleculares de transesterificación. En consecuencia, existen dos enantiómeros diferentes, representados en la *figura 3.1*.

1. Dextrógiro ácido D-(-)-láctico o d-ácido láctico
2. Levógiro ácido L-(+)-láctico o l-ácido láctico

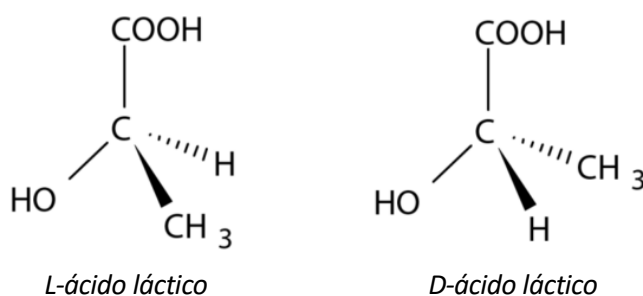


Figura 3.1. Formas enantioméricas del ácido láctico [9].

La producción del ácido láctico por fermentación es la predominante, ya que es posible variar el ratio de enantiómeros de d-ácido láctico y l-ácido láctico. A pesar de esto, es más fácil la producción a escala industrial del d-ácido láctico respecto al l-ácido láctico. Por lo tanto, para obtener el PLA se utiliza mayoritariamente el ácido láctico levógiro. Consecuentemente, a nivel comercial el PLA será un homopolímero formado por l-ácido láctico (PLLA) y copolímeros basados en éste (PDLLA).

El ratio L:D (Proporción de isómeros L- y D-) tiene consecuencias directas en sus propiedades [10]. Afecta principalmente a sus temperaturas características, determinando el grado de procesabilidad, cristalinidad y el comportamiento frente la degradación. Los homopolímeros isotácticos del PLA presentan mayor cristalinidad y una temperatura de fusión más alta que los copolímeros. Esta alta temperatura de fusión obliga a procesar el material a temperaturas por encima de 180°C, pudiendo sufrir degradación. Por eso, comercialmente se añaden formas copoliméricas del PLA para producir una bajada de la temperatura de fusión, disminuyendo la cristalinidad de forma importante.

Para realizar la polimerización del PLA a partir del ácido láctico, existen tres vías [11], esquematizadas en la *figura 3.2*:

1. Producir PLA de baja masa molecular a través de una polimerización por condensación, para posteriormente añadir agentes de acoplamiento con la finalidad de aumentar esta masa molecular.
2. Producir PLA de baja masa molecular a través de una polimerización por condensación y luego despolimerizar a una lactida. Finalmente polimerizar por apertura de anillo hasta conseguir PLA de masa molecular elevada.
3. A través de una sola etapa de condensación deshidratativa azeotrópica.

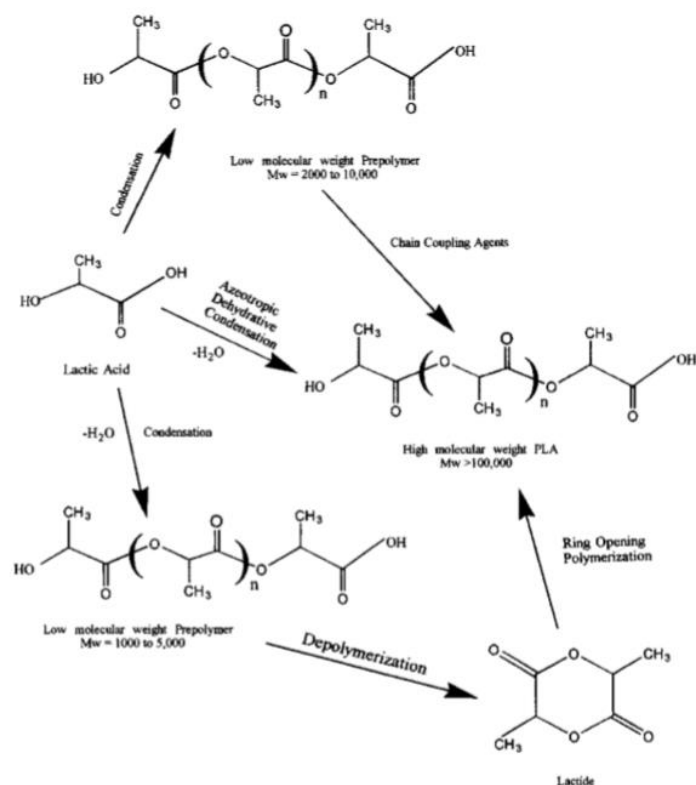


Figura 3.2. Representación esquemática de los métodos de síntesis del PLA de alta masa molecular [11].

3.1.3. Propiedades

Actualmente el PLA es visto como un material muy prometedor en comparación con otros biopolímeros, teniendo en cuenta la situación crítica medioambiental y la tendencia a una industria cada vez más ecológica. El principal atractivo de este material es su producción con recursos renovables; además presenta una baja toxicidad [12], una huella de carbono negativa [13], transparencia posterior al procesado [14] y un tiempo de degradación muy inferior al de los plásticos convencionales. En condiciones ambientales, el tiempo de degradación del PLA es de 6 meses, mientras que para plásticos convencionales el rango va de 500 a 1000 años [15].

3.1.4. Aplicaciones

La principal ventaja del PLA es su origen orgánico, que le permite ser biodegradable, sostenible, biocompatible y apto para el contacto con alimentos. Históricamente ha sido un material muy utilizado en el sector biomédico, gracias a su facilidad para biodegradarse. Además, sus buenas propiedades mecánicas permiten utilizar el PLA en suturas, tornillos, entre otros.

También ha sido utilizado en el sector textil, por sus propiedades antibacteriales y antifúngicas así como su baja inflamabilidad. Un sector muy importante para el PLA es el de empaquetamiento y envases [16].

Actualmente, es un material muy prometedor en el sector de la impresión 3D por filamento, sobretodo en aplicaciones que no requieren altos esfuerzos mecánicos, ni térmicos. Por ejemplo:

- Maquetas arquitectónicas
- Prototipos conceptuales y estéticos.
- Moldes al PLA perdido.
- Prototipos que no requieran exigentes propiedades mecánicas [17].

3.1.5. Mecanismos de degradación

Un factor que limita las aplicaciones del PLA en varios sectores es su estabilidad térmica a altas temperaturas, generando complicaciones adicionales. Tiene una T_g de 60°C y sufre diferentes procesos de degradación [18]. Esta degradación se produce mayormente a temperaturas superiores a los 200°C, provocando pérdidas de masa molecular (M_w) reduciendo las propiedades mecánicas del PLA y afectando a su transparencia visual en el estado amorfo debido a la aparición de residuos orgánicos [19].

Los principales factores que influyen en la estabilidad térmica del PLA son: la humedad, las temperaturas de procesamiento, los tiempos de residencia, los grupos extremos de la cadena, residuos de catalizador, monómeros sin reaccionar y el M_w .

En el estado fundido, se producen cortes de cadena aleatorios de manera simultánea que disminuyen el M_w . Los principales mecanismos de degradación incluyen la hidrólisis, degradación oxidativa, cis-eliminación, transesterificaciones intramoleculares e intermoleculares [20].

Los poli(ácidos lácticos) pertenecen a la familia de los poliésteres alifáticos, y en consecuencia sus grupos ésteres son sensibles a una degradación hidrolítica [21]. Por lo tanto, la presencia de agua, sobretodo en términos de humedad, puede ser un factor crítico en la pérdida de propiedades.

En el estado sólido, la degradación hidrolítica del PLA se ve muy afectada por varios factores entre los cuales están la cristalinidad del material y su secado previo. Se ha demostrado que un PLA altamente cristalino llevará meses, o a veces años, para hidrolizarse enteramente en ácido láctico, mientras que una muestra amorfa se degradará en semanas. [22]

3.2. Extensor de cadena

La extensión de cadena consiste en acoplar los grupos funcionales de los extremos de la cadena de un polímero, generando reacciones con el extensor de cadena. El extensor de cadena normalmente consta de compuestos químicos bi- o multifuncionales. Sirve para mejorar las propiedades de polímeros policondensados sin utilizar la polimerización en masa. Restauran la masa molecular de un polímero degradado, a la vez que mejoran sus propiedades físicas. Además, permiten aumentar la ramificación del polímero, hecho que permite optimizar algunas propiedades del fundido. [23] Su principal inconveniente a escala industrial es la posible gelificación [24]. El funcionamiento de los extensores de cadena se ilustra en la *figura 3.3*.

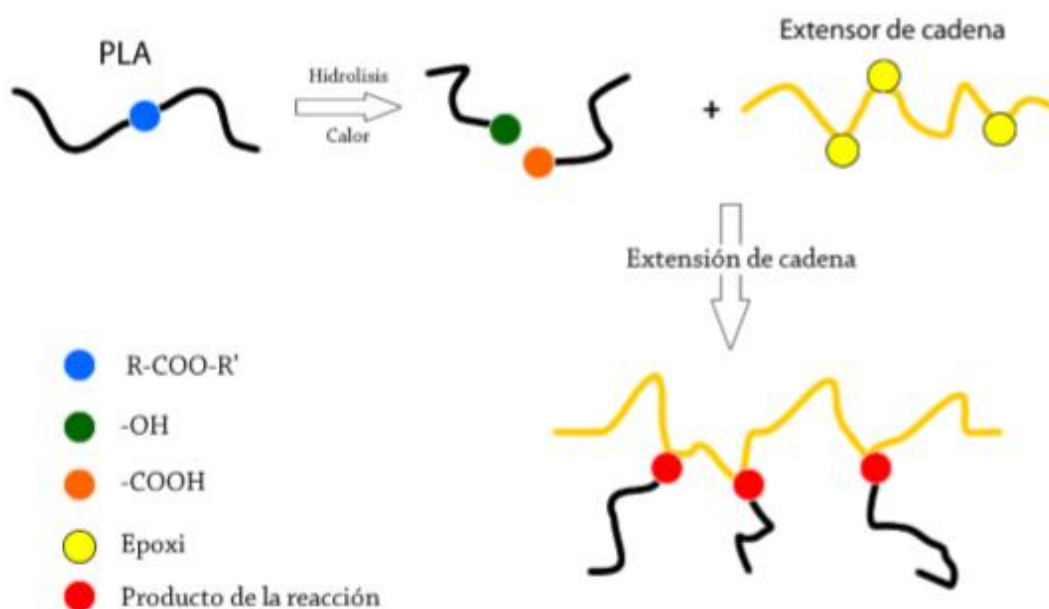


Figura 3.3. Esquema del proceso de extensión de cadena en un PLA degradado por hidrólisis [49].

En este trabajo se han usado extensores de cadena tipo multifuncional epoxi. La estructura del extensor de cadena utilizado se muestra en la *figura 3.4*. Las resinas epoxi son una familia de materiales termoestables poliméricos que no generan productos de reacción y por lo tanto tienen poca contracción al curar. Tienen buena adhesión sobre los materiales, propiedades mecánicas aceptables, resistencia química y ambiental.

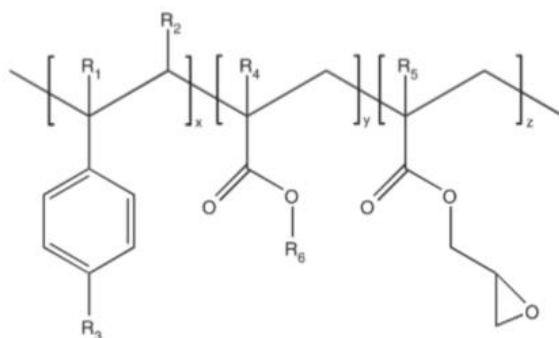


Figura 3.4. Formula del agente extensor de cadena [25].

Donde los grupos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son átomos de hidrógeno, grupos metil, grupos alquilos o combinaciones de ellos. R_6 es un grupo alquilo. Las letras X, Y, Z hacen referencia al número de unidades repetitivas, que van de 1 a 20 en este caso.

3.3. Biopoliamida (PA.10.10)

Como se ha comentado anteriormente, el futuro de los plásticos pasa por la fabricación e investigación de los polímeros de fuentes renovables, sobretodo de origen vegetal. Pueden considerarse una alternativa fiable a los plásticos producidos a través de hidrocarburos. Las biopoliamidas más importantes actualmente son: PA.6.10, PA.10.10, PA.10.12, PA.11 y PA.4.10. Todas estas biopoliamidas comparten una de las principales ventajas del PLA, la cual es la biocompatibilidad, implicando posibles aplicaciones en empaque de alimentos [26].

Los principales productores mundiales de poliamida son [27]:

- Arkema
- Evonik
- Dupont
- EMS-Grivory
- Suzhou Hipro Polymers

La poliamida 10.10 se produce exclusivamente con materias primas renovables. Es un producto de la polimerización por condensación del 1,10-decanemetilenediamina y el 1,10-ácido decanoico, ambos sintetizados a partir del aceite de ricino. Su fórmula química se esquematiza en la *figura 3.5*.

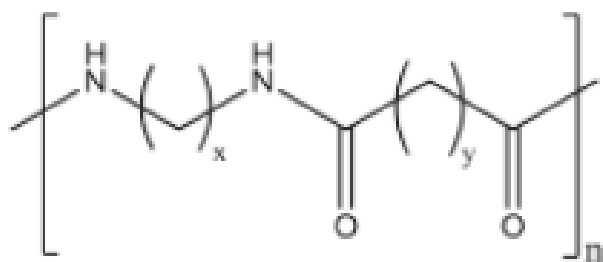


Figura 3.5. Biopoliamida sintetizada por policondensación [28]. Para una PA.10.10, $x=10$ e $y=8$.

Presenta buenas propiedades mecánicas, una temperatura de fusión relativamente baja y una absorción de agua baja en comparación con otras poliamidas, que le permite reducir la pérdida de propiedades mecánicas en presencia de humedad. Además, a diferencia del PLA tiene mayor resistencia a la degradación por temperatura, presentando también una alta resistencia al impacto. Cuando se encuentra en forma de fibra, la PA tiene una elasticidad elevada, siendo ligera y asegurando una retención de la forma deseada.

Las principales aplicaciones para esta PA son [29]:

- Tubos en automoción
- Filamentos flexibles
- Protección de componentes eléctricos
- Dispositivos móviles

3.4. Materiales utilizados

3.4.1. PLA 4032D

Este trabajo se ha realizado con un solo grado de PLA, el PLA 4032D. Es un grado generalmente utilizado para producir películas bi-orientadas con buenas propiedades ópticas y fácilmente mecanizables. Contiene un 2% de D-isómero y una masa molecular de 120000 g/mol aproximadamente. Se utiliza en detrimento del grado PLA 2002D, que está diseñado para procesos de extrusión, porque el PLA 4032D presenta menor porcentaje de D-isómero y mayor M_w . Por lo tanto el PLA 2002D tiene más irregularidad estructural respecto al PLA 4032D. En la *tabla 3.1* se resumen los valores típicos de las principales propiedades de este grado.

Tabla 3.1. Especificaciones técnicas para el grado de PLA utilizado [30].

PLA 4032D	
Densidad	1.24g/cm ³
Masa molecular (M_w)	120000 g/mol
Punto de fusión	160°C

En la hoja técnica se especifica un proceso de secado del material antes de su uso a 80°C, resumido en la *tabla 3.2*, con el objetivo de minimizar la degradación hidrolítica.

Tabla 3.2. Condiciones de secado para el grado de PLA utilizado. [30]

Condiciones de secado PLA 4032D	
Temperatura (°C)	Flujo de aire (m ³ /min·kg)
80°C	> 0.032

3.4.2. Joncryl® ADR 4400

El Joncryl® ADR 4400 se utilizó como extensor de cadena durante el procesado. Es un agente oligomérico estireno-acrílico epóxido-multifuncional (SAmfE) con la estructura molecular mostrada en la *figura 3.4*. Es un extensor de cadena y compatibilizador con un alto nivel de grupos funcionales epoxi. Por lo tanto, mejora la estabilidad térmica, sobre todo para PET y PLA, además de otros termoplásticos.

Está diseñado para actuar como agente de acoplamiento de polímeros degradados. Incrementa la masa molecular y en consecuencia su resistencia a ser estirado, mejora la estabilidad hidrolítica y facilita el procesamiento del material. Se presentan en estado sólido, en forma de copos de 2-4mm. La *tabla 3.3* recoge valores típicos de las propiedades más importantes de este material.

Tabla 3.3. Características técnicas del agente extensor de cadena utilizado [31].

BASF Joncryl® ADR 4400	
Grupo funcional	Epoxi
Masa molecular (M_w)	7100 g/mol
Transición vítrea (T_g)	65°C
Densidad específica (25°C)	1.08
Peso equivalente de epoxi	485 g/mol

3.4.3. Zytel® RS LC1000 BK385

Esta PA.10.10 es una poliamida flexible desarrollada para aplicaciones de extrusión. Ofrece mayor resistencia a la temperatura y menor permeabilidad a líquidos o gases que otros grados de PA. Sus valores típicos de las características específicas del material se presentan en la *tabla 3.4*. La PA se presenta en estado sólido, en forma de pellets, y sin ningún refuerzo interno. Está estabilizada para protegerse de los rayos UV mediante una pigmentación de color negro. También está estabilizada térmicamente para realizar varias etapas de extrusión.

Su estructura química se muestra en la *figura 3.5*. Además en la ficha técnica se especifica una temperatura de secado de 80°C, durante un tiempo mínimo de 4 horas, con el objetivo de reducir el nivel de humedad antes del procesamiento.

También se especifica que un 90% de este material proviene de fuentes renovables.

Tabla 3.4. Especificaciones técnicas para la PA.10.10 [32].

PA.10.10	
Densidad	1.05g/cm ³
Masa molecular (M_w)	70000 g/mol
Punto de fusión	203°C

4. MÉTODOS DE PROCESAMIENTO

4.1. A escala de laboratorio

En una amasadora Brabender (Plastic-Corder W50EHT, Duisburg, Germany) se realizaron mezclas de PLA con SAMfE. Los ensayos se realizaron a temperaturas de 180°C y 210°C, con una velocidad de rotación de husillos fija de 50 rpm. Se introdujo un caudal continuo de N₂ con una presión de 3 bar en la zona de mezcla, para minimizar la degradación del PLA. Este volumen de la cámara implicó una cantidad de 40g para asegurar un llenado mínimo del 70%, utilizando la *ecuación 4.1* [33].

$$m = V \cdot \rho_M \cdot K \quad (4.1)$$

Siendo m la masa de la muestra en gramos, V el volumen de la cámara de la amasadora (en este caso 55cm³), ρ_M la densidad de la muestra a temperatura ambiente y K el tanto por uno de llenado que se quiere obtener.

El SAMfE se añadió posteriormente a la fusión completa del PLA, y la duración total de los ensayos fue de 30 minutos cada uno. Previo a cada ensayo, el PLA se sometió a un proceso de secado a 55°C durante toda la noche, mientras que el SAMfE no seguía ningún protocolo previo.

El objetivo fue obtener una relación del torque en función del tiempo de mezcla, siendo éste muy prolongado para seguir la evolución de las reacciones. El valor del torque puede ser estimado como proporcional a la viscosidad del material, por lo tanto se obtuvo la influencia del SAMfE sobre la viscosidad del PLA.

Por otra parte, los datos de torque fueron luego utilizados para calcular la energía mecánica específica (SME). El SME determina la energía mecánica transferida del eje rotor al polímero fundido, y la expresión para calcular su valor se especifica en la *ecuación 4.2* [8].

$$SME = \frac{\omega}{g} \int_1^{t_{max}} \Gamma(t) dt \quad (4.2)$$

Siendo ω la velocidad de rotación de los husillos en rad/s, g la masa de la muestra en g, $\Gamma(t)$ es el torque en Nm en el tiempo t y t_{max} es el tiempo de mezcla. En este trabajo, se integró a partir de 1 minuto, correspondiente a la fusión completa de la muestra, hasta los 30 minutos.

4.2. A escala de planta piloto

En esta sección se explica el proceso para producir las mezclas biobasadas entre PLA con una reología controlada y la PA (i.e. biomezclas de PLA-PA y de PLA_{REX}-PA) mediante un procesamiento en 3 etapas. Previo al procesamiento, todos los polímeros (i.e. PLA, PA) fueron secados durante 4 horas a 80°C en un deshumidificador Piovan DSN5006HE (punto de rocío -40°C) y se mantenían a esta temperatura durante todo el tiempo de procesado. El agente reactivo no se acondicionó antes de su procesamiento. El material extruido fue rápidamente enfriado en un baño de agua (10°C±3) y posteriormente pelletizado mediante una granceadora. Debido a la elevada velocidad de enfriamiento aplicado en las 3 etapas y a la baja cinética de cristalización del PLA, el material se encontraba en estado amorfo. Por lo tanto, al final de cada etapa se introdujo la granza en una estufa (J.P. Selecta, Dry Big 2003740) durante 4h a 90°C para cristalizar el material.

4.2.1. Etapa 1: Preparación del concentrado

Se utilizó una extrusora monohusillo (IQAP-LAP, E-30/25) con un diámetro de husillo de 30mm (L/D=25). En trabajos anteriores, se había trabajado con SAMfE en forma de polvo, que genera diferentes problemas: difícil de dosificar debido a su baja densidad, peligrosidad de concentraciones elevadas de polvo en el aire, complicaciones para utilizarlo a escala industrial y aumento de costes del proceso. Para evitar estos problemas relacionados con el tamaño del SAMfE, el objetivo de la primera etapa fue preparar un concentrado de PLA y SAMfE al 5 wt.%. Para alimentar la máquina se prepararon múltiples mezclas físicas de 15 g de SAMfE y 285g de PLA.

La extrusora consta de 4 zonas de calentamiento fijadas a unas temperaturas de 120, 130, 130 y 135 desde la zona de alimentación hasta la boquilla, respectivamente. Este perfil de temperaturas fue seleccionado con el fin de posponer posibles reacciones entre los grupos funcionales del PLA y los grupos epoxi del agente reactivo, puesto que en esta etapa solo se busca la preparación de un concentrado. Con este perfil de temperaturas, la viscosidad del material es elevada y por cuestiones de consumo eléctrico la velocidad de husillo se estableció en 35 rpm. Esta velocidad conlleva un tiempo de residencia igual a 4,12 min. En la *tabla 4.1* se resumen los parámetros de procesamiento del concentrado.

Tabla 4.1. Condiciones de procesamiento del concentrado

Parámetros de procesamiento	Condiciones	Unidades
Preparación Concentrado		
Velocidad de rotación husillo	35	rpm
Tiempo de residencia	4.12	min
Temperaturas		
Zona 1	120	°C
Zona 2	130	°C
Zona 3	130	°C
Zona 4	135	°C
Concentración nominal SAMfE	5	wt. %

4.2.2. Etapa 2: Extrusión Reactiva

Se utilizó una extrusora de doble husillo (Collin, Knetter 25X36D) con un diámetro de husillo de 25mm (L/D=36). La velocidad de rotación de los husillos se limitó a 35 rpm para maximizar el tiempo de residencia, que corresponde a 4,12 min. Esta limitación sirve para fomentar las reacciones entre los grupos funcionales del PLA y los del SAMfE, provocada por la lenta cinética de reacción entre los grupos -OH. La máquina se alimentó a 2,28 kg/h con una mezcla física de concentrado con PLA, con una concentración de SAMfE de 1,25 wt.%. El cálculo de las cantidades se realizó mediante la *ecuación 4.3*.

$$\frac{\text{masa concentrado} \times 0,05}{\text{masa concentrado} + \text{masa PLA}} = 0,0125 \quad (4.3)$$

La base de este paso es la extrusión reactiva, es decir, utilizar la extrusora como un reactor continuo para generar reacciones entre el PLA y el SAMfE.

En esta etapa la alimentación se hizo a través del Piován para conseguir una alimentación continua, controlada y con un caudal másico regular, ya que la alimentación para las extrusoras de doble husillo debe ser hambrienta y no se puede llenar completamente la tolva. Para intentar fomentar las reacciones entre el PLA y el SAMfE, el perfil de temperaturas en grados centígrados desde la zona de alimentación hasta el cabezal fue el siguiente: 150, 165, 165, 170, 180, 190, 190. En la *figura 4.1* se esquematizan las diferentes zonas de los husillos.

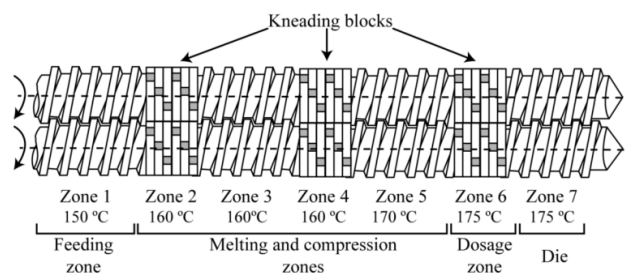


Figura 4.1. Representación esquemática de las zonas de una extrusora de doble husillo [8].

Además, en este paso del procesamiento, igual que en la tercera etapa, se generó una atmósfera de N_2 y vacío mediante una bomba de aire para eliminar posibles volátiles. Los parámetros de procesamiento para esta etapa se indican en la *tabla 4.2*.

Tabla 4.2. Condiciones de procesamiento para el PLA_{REX}.

4.2.3. Etapa 3: Mezcla de PLA_{REX} con PA

Parámetros de procesamiento	Condiciones	Unidades
Procesamiento PLA_{REX}		
Velocidad de rotación husillos	35	rpm
Tiempo de residencia	4.12	min
Velocidad alimentación	2.28	kg/h
Temperaturas		
Zona 1	150	°C
Zona 2	165	°C
Zona 3	165	°C
Zona 4	170	°C
Zona 5	180	°C
Zona 6	190	°C
Zona 7	190	°C
Concentración nominal SAMfE	1.25	wt.%

En esta última etapa el objetivo es la producción de mezclas biobasadas entre el PLA_{REX} y la PA. Por un lado se intentó fomentar la reacción entre ambos polímeros (i.e. PLA_{REX}, PA) utilizando una velocidad de rotación de 35 rpm. Por otro lado, se intentó fomentar la dispersión de la fase de PA en la matriz de PLA_{REX} aplicando un mayor grado de cizallamiento durante el procesado. Es decir, usando una velocidad de rotación de los husillos de 100rpm. Para ello se adecuó la velocidad de alimentación a través del Piován para cada caso. El perfil de temperaturas se adaptó para permitir la fusión de la PA, siendo este perfil (temperatura en grados centígrados) el siguiente: 160, 180, 190, 200, 205, 210, 210.

En esta etapa se introdujo una cantidad de material con proporciones nominales en masa de 70 wt.% de PLA_{REx} y 30wt.% de PA. Esta mezcla se preparó de forma física para luego procesarla. Se presentan los parámetros de procesamiento mediante la *tabla 4.3*.

Tabla 4.3. Condiciones de procesamiento para la mezcla PLA_{REx}-PA.

Procesamiento Mezcla PLA_{REx}-PA			
	Condición 1	Condición 2	
Velocidad de rotación husillos	35	100	rpm
Tiempo de residencia	4,12	1,50	min
Velocidad alimentación	2.28	3.96	kg/h
Temperaturas			
Zona 1	160		°C
Zona 2	180		°C
Zona 3	190		°C
Zona 4	200		°C
Zona 5	205		°C
Zona 6	210		°C
Zona 7	210		°C
Proporción en masa PLA _{REx} -PA	70/30		wt.%

- Obtención de muestras estiradas

Para cada velocidad de revolución de los husillos se extrajeron distintas muestras estiradas “in situ”, mediante el procedimiento especificado en la *figura 4.2*.

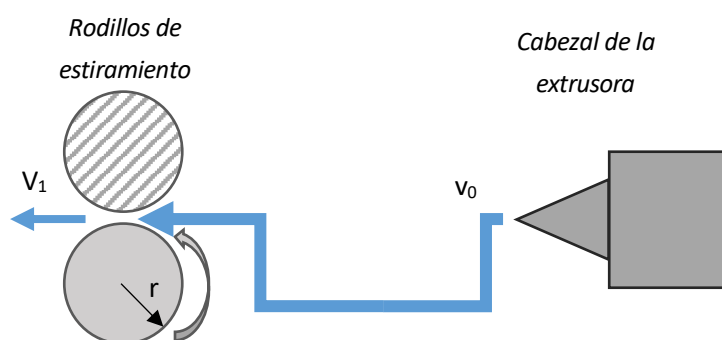


Figura 4.2. Producción de filamentos in situ durante el proceso de extrusión.

Se cortaron trozos estirados en forma de hilo para luego realizar ensayos de caracterización. El objetivo de estos estiramientos era fomentar la microfibrilación en el mismo proceso de extrusión.

Para el cálculo de las relaciones de estiramiento en primer lugar se calculó la velocidad de salida del material de la extrusora [v_0], sin influencia de la gravedad ni ninguna otra fuerza de estiramiento. Como hay dos condiciones de procesamiento, se tuvieron que calcular dos velocidades de salida diferentes, tomando varias muestras para hacer una velocidad de salida promedio. Después, sabiendo la velocidad de giro de los rodillos y el diámetro de éstos se calculó la velocidad lineal de estiramiento [v_1] mediante la *ecuación 4.4*.

$$v_1 = w \cdot r \quad (4.4)$$

Finalmente la relación de estirado (RE) corresponde a la relación entre estas dos velocidades. Los parámetros para calcular las relaciones se agrupan en la *tabla 4.4*. Los valores de relación de estirado se muestran en la *tabla 4.5*.

Tabla 4.4. Parámetros de la relación de estirado.

Parámetros Relación de Estirado		
Parámetro		Unidades
Fórmula	$RE = v/v_0$	
Radio de rodillo	0,02025	m
v_0 extrusión 35 rpm	2.264 ± 0.2	m/min
v_0 extrusión 100 rpm	2.574 ± 0.2	m/min

Tabla 4.5. Relaciones de estirado aplicadas a las muestras.

<i>Relaciones de estirado</i>					
w <i>rpm</i>	v_{lineal} <i>m/min</i>	35rpm		100rpm	
		RE	%	RE	%
62.3	7.92	3.5	250.0	3.1	207.9
226.3	28.79	12.7	1171.3	11.2	1018.6

5. MÉTODOS EXPERIMENTALES

5.1. Ángulo de contacto

En este trabajo, se han utilizado las medidas del ángulo de contacto de gotas de líquido en una superficie para determinar la energía superficial de los diferentes materiales (*i.e.* PLA, PLA_{REX}, PA). El ángulo de contacto puede definirse como el ángulo entre el sustrato de un soporte y la tangente en el punto de contacto de la gota con la superficie (ver *figura 5.1*). El valor de este ángulo va a depender de la energía superficial del sustrato, además de la tensión superficial del líquido. Si se humecta completamente la superficie entre el líquido y el sustrato, la gota se va a esparcir sobre el sustrato y el ángulo de contacto va a tender a cero. Si se humecta parcialmente, el ángulo de contacto estará dentro del rango de 0° a 180°.

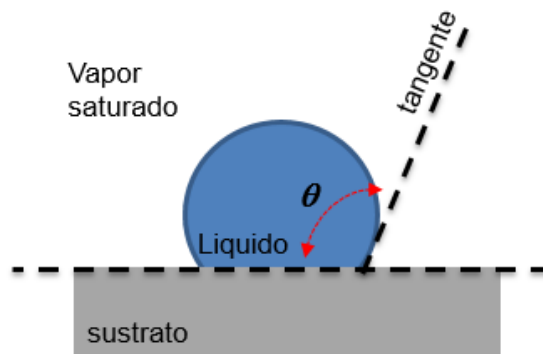


Figura 5.1. Representación esquemática del ángulo de contacto entre una gota de líquido y un sustrato [51].

Para calcular la energía superficial, se midió el ángulo de contacto θ de la superficie investigada. Usando un goniómetro con sistema de medición OCA, se utilizó el método de medidas directas del ángulo entre la gota y la superficie a estudiar. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente ($22^{\circ}\text{C} \pm 1$). Primero, la posición de la aguja se ajustó para minimizar la distancia de caída de la gota sobre la superficie del polímero. Después, gotas de $3.3 \mu\text{L}$ en las superficies del espécimen con una micropipeta.

En cada espécimen se colocaron 4 gotas y se midieron los ángulos de contacto de ambos lados de las gotas. La imagen se tomó en el momento en que la gota alcanzó la superficie del polímero. Las

muestras analizadas se moldearon por compresión a 210°C durante 5 min en una prensa de placa caliente IQAP LAP PL-15 equipada con un sistema de refrigeración por agua.

La energía superficial se calculó mediante el método de Owens-Wendt. Este método consiste en determinar las componentes dispersiva y polar de la energía superficial basándose en la hipótesis de Bethelot. Ésta, supone que las interacciones entre las moléculas de dos sustancias, presentes en la intercara de ambas capas, son iguales a la media geométrica de las interacciones intermoleculares de cada sustancia. La componente polar se entiende como la suma de las interacciones polares, de hidrógeno, inductivas y de ácido-base. La *ecuación 5.1* permite determinar la energía superficial:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (5.1)$$

Donde γ_s es la energía superficial, γ_s^d su componente de dispersión y γ_s^p la componente polar, que puede ser calculada mediante la *ecuación 5.2*.

$$\gamma_L(1 + \cos(\theta)) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \quad (5.2)$$

Donde los subíndices s y L corresponden a sólido y líquido, respectivamente. γ_L es la tensión superficial del líquido usado para medir los ángulos de contacto.

Para determinar la energía superficial se utilizan dos líquidos. En este caso, son agua destilada y diiodometano, cuyas tensiones superficiales y polares, así como las componentes de la energía superficial son conocidas, y se muestran en la *tabla 5.1*.

El agua destilada es un líquido altamente polar, mientras que el diiodometano es un líquido muy dispersivo [34]. Con ambos se obtiene un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, que se resuelve con facilidad.

Tabla 5.1. Energía superficial de los líquidos, junto con sus componentes dispersiva y polar [34].

Líquidos	Energía superficial (mJ/m ²)	Componente Dispersiva (mJ/m ²)	Componente Polar (mJ/m ²)
Agua destilada	72.8	21.8	51
Diiodometano	50.8	48.6	2.2

5.2. Caracterización térmica (DSC)

Los ensayos DSC se realizaron en una MDSC Q2000 (TA Instrument, New Castle, DE, USA) conectado a un sistema de refrigeración. Las temperaturas y el calor de fusión se calibraron con indio a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mientras que la capacidad calorífica se calibró con zafiro. Todos los ensayos de DSC se realizaron en una atmósfera de nitrógeno, utilizando unas cantidades de masa entre los 4.5mg y los 5mg. El material se colocó en cápsulas estándares DSC de aluminio. Posteriormente se analizaron los datos obtenidos a través del software TA Instruments Universal Analysis 2000 (V. 4.5A). Para el análisis de las diferentes muestras, se siguió el protocolo térmico mostrado en la *figura 5.2*.

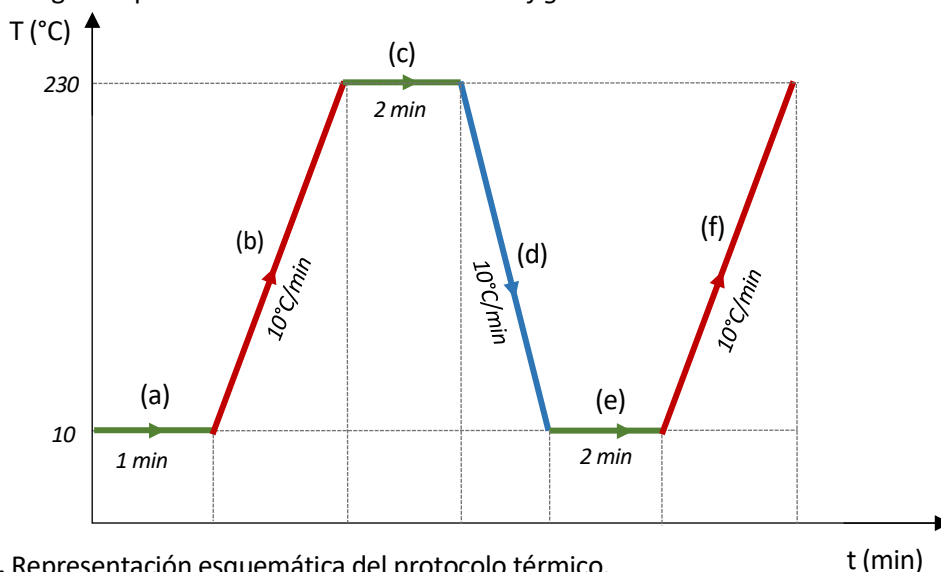


Figura 5.2. Representación esquemática del protocolo térmico.

Los ensayos se dividen en varias etapas:

- (a) **Paso isotérmico** de la muestra a 10°C durante 1 minuto
- (b) **Barrido del primer calentamiento** de 10°C hasta 230°C ($T_m(\text{PA})+20^{\circ}\text{C}$). Muestra la historia térmica previa de la muestra.
- (c) **Estabilización isotérmica** del flujo de calor a esta temperatura durante dos minutos. Esta fase tiene como objetivo borrar la historia térmica del material.
- (d) **Barrido de enfriamiento** a una velocidad controlada de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de 230°C hasta 10°C , para generar una historia térmica controlada y conocida.
- (e) **Estabilización isotérmica** del flujo de calor a una temperatura de 10°C durante dos minutos.
- (f) **Barrido del segundo calentamiento** de la muestra desde los 10°C hasta 230°C a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Mediante este último calentamiento, el objetivo es determinar las transiciones térmicas intrínsecas del material estudiado (sin influencia de la historia termomecánica inducida por los pasos del procesamiento previos).

A través de estos ensayos, se determinaron los siguientes parámetros característicos:

- **El punto medio de la temperatura de transición vítrea ($T_{g,m}$).**
- La transición de cristalización en frío se definió mediante dos parámetros: **la temperatura de cristalización en frío (T_{cc})**, el punto mínimo del pico exotérmico, y **la entalpía de la cristalización en frío (ΔH_{cc})**, integrando el área del pico.
- La transición de fusión se definió mediante tres parámetros: **La temperatura del pico de fusión (T_{mp})**, el punto donde aparece un máximo endotérmico, y **la temperatura final de este pico (T_{me})**. **La entalpía de fusión (ΔH_m)** se calculó integrando el área debajo del pico.
- La cristalización durante el enfriamiento se definió mediante dos parámetros: **la temperatura de cristalización (T_c)**, en el punto mínimo exotérmico, y **la entalpía de cristalización (ΔH_c)**, integrando el área del pico.
- **El grado de cristalinidad (X_c)** se calculó mediante el primer, según la ecuación 5.3. Mediante el segundo calentamiento se calculó la cristalinidad a velocidades bajas.

$$X_c (\% \text{ cristalinidad}) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (5.3)$$

Donde ΔH_m es la entalpía de fusión y ΔH_{cc} la entalpía de cristalización en frío. ΔH_m^0 es la entalpía para una muestra de PLA 100% cristalino (i.e. $\Delta H_m^0 = 93.6 \text{ J/g}$) [35].

5.3. Caracterización morfológica (SEM)

El análisis de la morfología de la superficie se realizó mediante microscopio electrónico de barrido JSM-7001F (JEOL, Tokyo, Japón) operando a 2kV en vacío. Previo al análisis, las muestras fueron fracturadas criogénicamente por la sección transversal, mediante una inmersión en nitrógeno líquido de 2 minutos. Posteriormente las muestras fueron recubiertas por pulverización con platino-paladio (80:20). Las muestras analizadas fueron las mezclas biobasadas obtenidas en la tercera etapa de procesamiento (i.e. PLA_{REX}-PA, PLA-PA), a distintas velocidades de extrusión y con diferentes relaciones de estiramiento aplicadas.

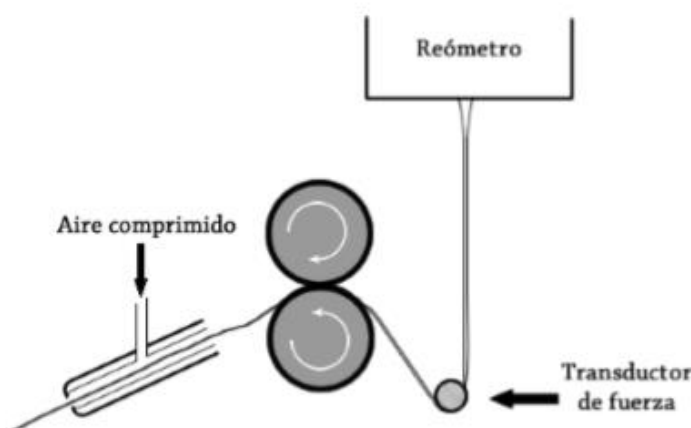
Las muestras se sumergieron en una solución de agua-metanol (1:2 en volumen) que contenía 0,025 mol/l de hidróxido sódico a 23 °C. Con este ataque químico, la matriz de PLA se desprende del PA y se puede observar la posible formación de microfibras. Las muestras se atacaron en dos zonas distintas para cada condición. Una para observar la dirección del material fundido (MD, melt direction) y la otra para la dirección perpendicular al flujo (TD, transversal direction). Las muestras ensayadas se listan en la *tabla 5.2*, junto con sus condiciones de extrusión y estiramiento.

Tabla 5.2. Lista de muestras analizadas por SEM.

Muestra	Velocidad extrusión	Ratio estiramiento
PLA _{REX} -PA	35 rpm	3.5
PLA-PA	35 rpm	3.5
PLA-PA	100 rpm	3.1
PLA-PA	100 rpm	11.2
PLA _{REX} -PA	100 rpm	3.1
PLA _{REX} -PA	100 rpm	11.2

5.4. Caracterización reológica (Reometría capilar)

Para estudiar las propiedades reológicas y de resistencia del fundido de las mezclas biobasadas entre el PLA_{REX} y la PA se utilizó un reómetro capilar (Rheologic 5000, CEAST) de doble pistón con un módulo adicional de *Melt Strength*, representado en la *figura 5.3*. Las muestras de los polímeros (i.e. PLA, PLA_{REX}, PLA_{REX}-PA, PLA-PA) fueron tomadas posteriormente al procesado del material en forma de granza. Las muestras introducidas fueron de 27 g. La temperatura nominal del ensayo fue de 210°C para todos los materiales. Se utilizó solamente un pistón, y el capilar de dimensiones L=40mm y D=2mm. Se impuso una velocidad de cizalla de 100 s⁻¹.

**Figura 5.3.** Dispositivo adicional para calcular la resistencia del fundido [49].

Se obtiene la fuerza en función de un parámetro llamado *Draw Ratio*. Es la relación entre la velocidad de las ruedas y la velocidad de bajada del pistón. El *Draw Ratio* es proporcional a la deformación extensional aplicada por los rodillos. La fuerza máxima requerida para romper el fundido corresponde a la resistencia del fundido (*Melt Strength*) del material.

Fue necesario la introducción de un precalentamiento para asegurar un fundido completo del material antes del ensayo. Se aplicó el mismo precalentamiento para todas las muestras. El tiempo total de éste era de 6 minutos, constando de un minuto de espera posterior a la introducción del material para fundir una parte del material. Las condiciones se resumen en la *tabla 5.3*. El precalentamiento consiste en tres fases [36]:

- El pistón baja a cierta velocidad hasta alcanzar un valor de fuerza definido, permitiendo hacer pasar la muestra fundida a través del capilar.
- El pistón sube con una velocidad definida hasta alcanzar otro valor de fuerza inferior al primer valor, permitiendo relajar las tensiones del material antes de empezar a tomar las medidas.
- El pistón baja otra vez hasta alcanzar un valor de fuerza superior al de la segunda etapa pero inferior al de la primera etapa, permitiendo aplicar una fuerza más o menos importante antes de la primera medida y así reducir o aumentar el tiempo para obtener un régimen estable dentro del capilar.

Tabla 5.3. Parámetros de precalentamiento de los materiales.

Parámetros Precalentamiento		
t=290s	Velocidad del pistón (mm/s)	Fuerza (N)
Primera fase	1.5	500
Segunda fase	-0.1	200
Tercera fase	-	450

6. ANÁLISIS Y RESULTADOS

En este apartado se presentan los resultados obtenidos a través de la metodología experimental.

6.1. Ángulo de contacto

La *tabla 6.1* representa las macrografías de las mediciones del ángulo de contacto. La *tabla 6.2* resume el ángulo de contacto promedio y la desviación estándar para cada combinación de polímero/líquido.

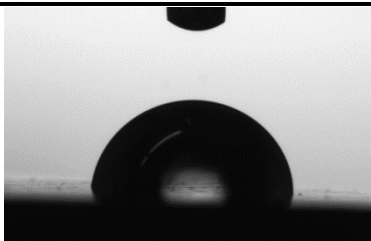
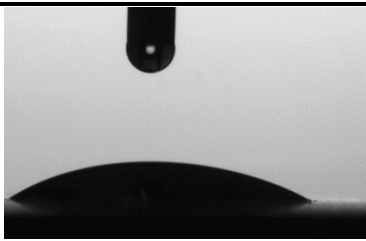
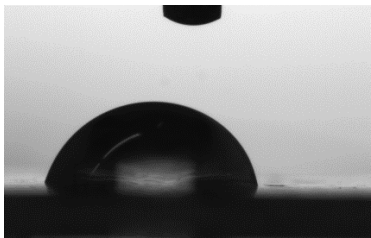
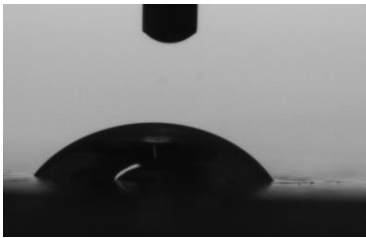
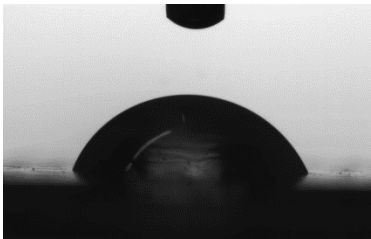
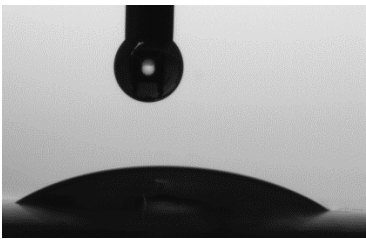
Medio Polar	Medio Apolar
	
PA - agua	PA - diiodometano
	
PLA - agua	PLA - diiodometano
	
PLA _{REX} - agua	PLA _{REX} - diiodometano

Tabla 6.1. Macrografías de las mediciones del ángulo de contacto.

Tabla 6.2. Ángulos de contacto medios de los líquidos sobre los polímeros investigados a 22 °C.

Nomenclatura de la muestra	Ángulo de contacto(°)	
	Agua destilada	Diiodometano
PA	86 ±2	27 ±2
PLA	75 ±2	48 ±3
PLA _{REX}	63 ±3	30 ±3

Con respecto a los ángulos de contacto del agua destilada en la superficie del PLA, se puede observar que el valor obtenido en este trabajo está en de acuerdo con los resultados obtenidos en varios artículos científicos [37, 38]. Sin embargo, θ disminuye con la modificación de la estructura de PLA a través de la extrusión reactiva. Es decir, las modificaciones en la arquitectura molecular parecen aumentar la hidrofiliidad de la superficie del PLA.

Generalmente la mayoría de grupos terminales en los grados comerciales del PLA, pueden estar inicialmente “capados” para prevenir una absorción excesiva de humedad durante su almacenamiento [39]. Sin embargo, durante el procesamiento, se espera la formación de grupos terminales hidrofílicos como el carboxilo (COOH) y el hidroxilo (OH), debido a la acción de diferentes mecanismos de degradación a altas temperaturas. Como el SAMfE es un agente reactivo multifuncional de grupos epoxi, varias cadenas cortas de PLA se pueden conectar a una misma molécula de SAMfE.

El sistema PLA_{REX} podría considerarse como una mezcla entre una fracción de ambas cadenas lineales y estructuras ramificadas no uniformes, caracterizada por la presencia de puntos de ramificación y la presencia de más de dos grupos terminales, como se muestra en la *figura 6.1* [40]. Por consiguiente, el número creciente de grupos funcionales terminales hidrofílicos (es decir, grupos carboxilo, -COOH e hidroxilo, -OH) entre PLA y PLA_{REX} puede inducir la naturaleza hidrofílica mejorada de la superficie PLA_{REX}, conduciendo así a valores de θ menores.

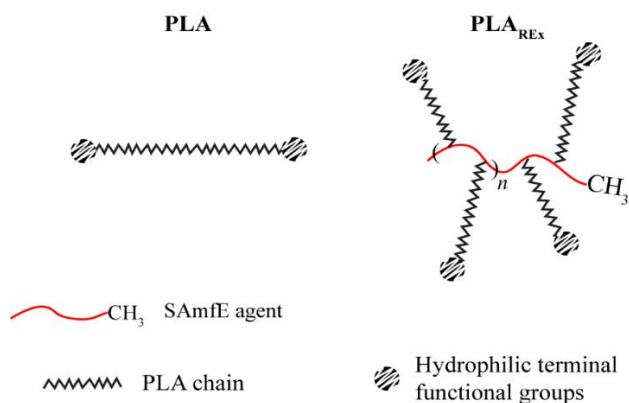


Figura 6.1. Representación del número creciente de grupos terminales con las modificaciones de la arquitectura molecular del PLA [41].

- *Estimación de la energía superficial de los tres materiales*

De acuerdo con los valores del ángulo de contacto resumidos en la *tabla 6.1*, la energía superficial se calculó usando el método Owens-Wendt para la PA, el PLA y el PLA_{REX}. Los valores calculados de los diversos parámetros de energía superficial se muestran en la *tabla 6.3*. No se pudo determinar la desviación estándar para γ_s , γ_s^d y γ_s^p porque los valores correspondientes para los líquidos no estaban disponibles (ver *tabla 6.2*).

Tabla 6.3. Parámetros de energía superficial de todos los materiales a temperatura ambiente.

Muestra	Energía superficial	Componente Dispersiva	Componente Polar
PA	46.41 mJ/m ²	45.41 mJ/m ²	1.10 mJ/m ²
PLA	42.61 mJ/m ²	35.44 mJ/m ²	7.17 mJ/m ²
PLA _{REX}	51.52 mJ/m ²	44.22 mJ/m ²	7.29 mJ/m ²

Como se muestra en la *tabla 6.3*, el valor calculado para la energía superficial de la PA y el PLA está en línea con diferentes estudios [37, 41, 42, 43]. La modificación de la topología del PLA a través de la extrusión reactiva aumenta la energía superficial del PLA (+ 17%).

Solo en este caso, suponiendo que la dependencia de la temperatura de los valores de energía superficial calculados anteriormente es despreciable, se puede suponer que el PLA_{REX} se mojará más fácilmente con la PA que el PLA a la temperatura de procesamiento (210 °C). Es decir, el PLA_{REX} tiene una energía superficial más alta en comparación con la PA. En consecuencia, la tensión interfacial posiblemente se reduce durante la mezcla; reduciendo así el tamaño de la fase dispersa.

6.2. Brabender

El efecto de la adición del SAMfE en el PLA se estudió mediante la amasadora para poder seguir la evolución de las reacciones de extensión y ramificación de cadena. Se registraron los cambios del torque (Γ) en función del tiempo de mezclado ($t=30\text{min}$), tal como se muestra en la *figura 6.2*. Los datos de torque fueron utilizados para calcular la energía mecánica específica (SME) según la *ecuación 5.2* presentada anteriormente. Los resultados se muestran en la *tabla 6.4*.

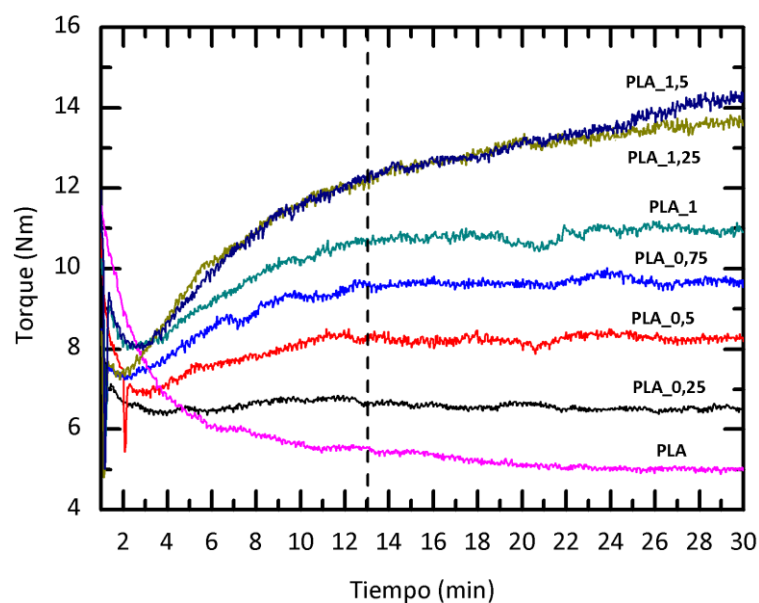


Figura 6.2. Influencia de la cantidad de SAMfE introducida en el torque, en función del tiempo de mezcla.

Tabla 6.4. Energía mecánica específica para las muestras.

Muestra	Cantidad nominal de SAMfE	SME (J/g)	Masa de llenado (g)
PLA	0 wt.%	19.88	40
PLA_0,25	0.25 wt.%	23.47	40
PLA_0,5	0.5 wt.%	29.12	40
PLA_0,75	0.75 wt.%	33.72	40
PLA_1	1 wt.%	37.25	40
PLA_1,25	1.25 wt.%	43.77	40
PLA_1,5	1.5 wt.%	44.07	40

El torque del PLA sin la adición de SAMfE disminuyó de forma continua a lo largo del ensayo. Este comportamiento indica la presencia de reacciones de degradación a alta temperatura. Por lo tanto la disminución de la viscosidad del fundido se debe posiblemente a una disminución de la M_w , por roturas de la cadena [21].

Cuando el PLA se mezcló con SAMfE, se observó un importante incremento del torque. En los cálculos del SME, se puede observar esta diferencia respecto al PLA. Como se ha dicho anteriormente, la viscosidad es proporcional al valor del torque, que depende de la M_w . Por lo tanto, el incremento observado puede deberse a un aumento de la M_w o a una ramificación de la estructura del polímero.

Excepto para el PLA_0.25, todos los PLA con SAMfE aumentaron su torque después de la activación del extensor. Sin embargo, en la mayoría de los casos existe una tendencia a la estabilización del torque alrededor de los 13 minutos en el ensayo. Una reacción diferente ocurrió para el PLA_1.5 y el PLA_1.25, una vez alcanzados los 13 minutos, su torque siguió creciendo sin alcanzar un máximo durante 30 minutos. Esto puede indicar que el SAMfE todavía sigue reaccionando, y por lo tanto que pueda existir una reactividad remanente de éste.

En estas condiciones de procesamiento, se consideró un tiempo de reacción óptimo aquél en el cual se estabilizase el torque. El objetivo de esta selección es evitar tiempos de reacción demasiado largos, que fomenten reacciones secundarias y conlleven una posible degradación. Un factor que puede ser interesante es la presencia de reactividad remanente para posteriormente fomentar reacciones entre el PLA, el SAMfE y la PA. Este factor es contrario a la estabilización. Teniendo en cuenta los resultados, se determinó un tiempo óptimo de reacción de 13 min, tal como se indica en la *figura 6.3*, y una cantidad nominal de SAMfE de 1.25wt.% para conseguir reactividad remanente.

6.3. SEM

En este apartado se analiza la caracterización morfológica realizada con el SEM, comparando las distintas morfologías en función de las condiciones de extrusión y estirado en caliente.

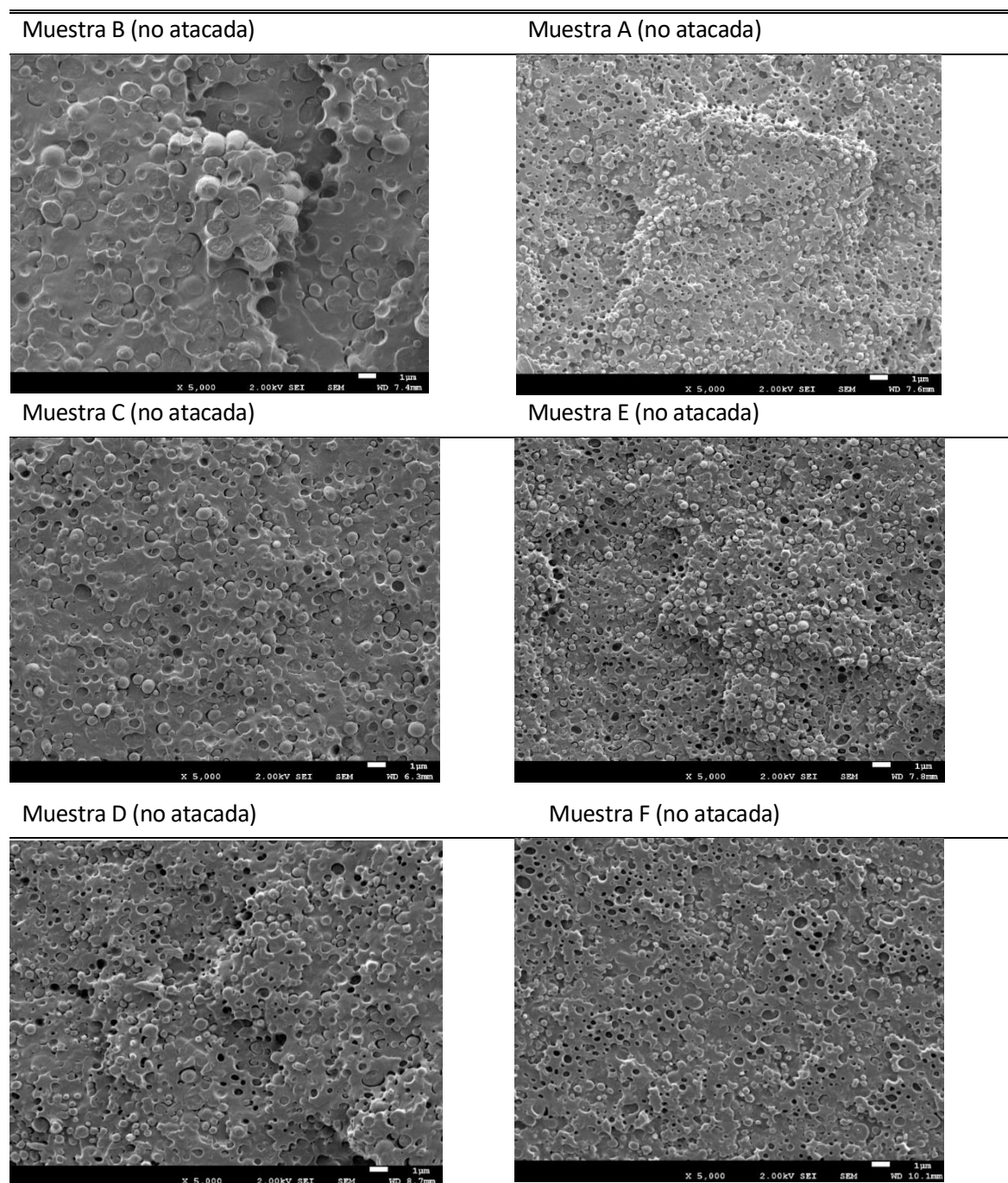
Para simplificar la nomenclatura se ha asignado una letra a cada muestra. En la *tabla 6.5* se describen las condiciones para cada muestra.

Tabla 6.5. Nomenclatura de muestras para SEM.

Nomenclatura	Muestra	Velocidad extrusión	Ratio estiramiento
A	PLA _{REX} -PA	35 rpm	3.5
B	PLA-PA	35 rpm	3.5
C	PLA-PA	100 rpm	3.1
D	PLA-PA	100 rpm	11.2
E	PLA _{REX} -PA	100 rpm	3.1
F	PLA _{REX} -PA	100 rpm	11.2

- *Análisis transversal*

A continuación se muestran las morfologías de las superficies fracturadas criogénicamente de las distintas muestras sin realizar un ataque químico. En la *tabla 6.6*, se muestran las capturas tomadas por SEM clasificadas según las condiciones de procesamiento. Las fotografías han sido tomadas a 5000 aumentos.

Tabla 6.6. Imágenes de la vista a 5000 aumentos de las muestras.

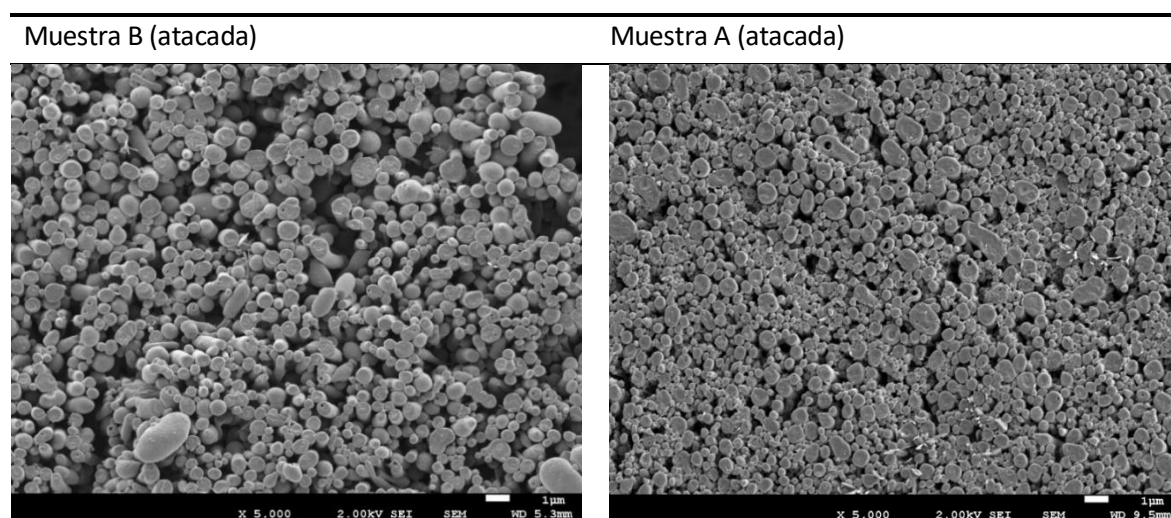
El comportamiento de compatibilización de los compuestos de PLA y PLA modificado con la PA se debe a un posible enlace de hidrógeno entre los grupos amino (NH) de poliamida y los grupos carbonilo (CO) del PLA [44]. Los diámetros de PA en los compuestos de PLA_{REX}-PA son inferiores respecto al PLA-PA. Esta diferencia de dimensiones se puede atribuir a la buena compatibilidad (baja energía libre interfacial) entre el PLA_{REX} y la PA, como se ha descrito en el apartado 6.1.

En términos de velocidad de extrusión, no se observan grandes diferencias entre la velocidad de extrusión de 35rpm y la de 100rpm. El tamaño de los diámetros no sufre cambios drásticos y aunque no se pueda afirmar completamente, se puede intuir una estructura de microfibra orientada.

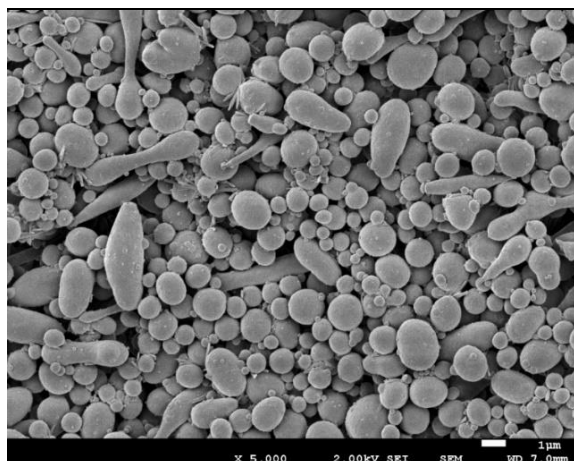
A partir de las micrografías SEM, se observaron desuniones entre las fases de PLA y PA después de la etapa de estiramiento en caliente. Este comportamiento puede deberse a que el proceso de fractura criogénica implicó una ligera deformación de la matriz y una descohesión con las microfibras. La cohesión en una estructura es esencial para proporcionar una transferencia de carga eficiente desde la matriz de PLA a la PA. Además, las microfibras de PA se dispersaron completamente en la fase de PLA_{REX}, de forma bastante homogénea y prácticamente sin aglomeración de fibras.

Según el protocolo descrito en el *apartado 5.3*, las muestras fueron atacadas químicamente. La *tabla 6.7* muestra las morfologías de las superficies fracturadas criogénicamente de las estructuras microfibrilares in situ, con posterior ataque químico.

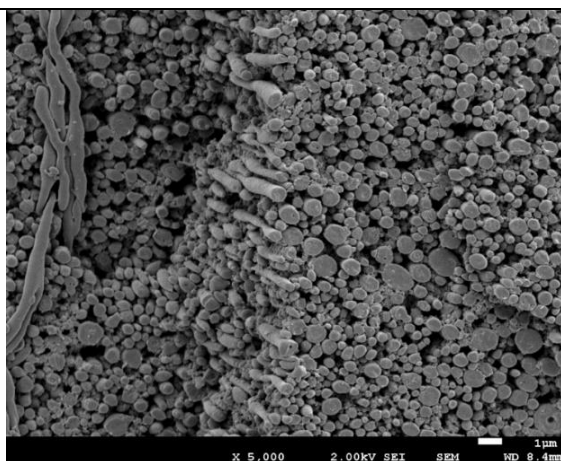
Tabla 6.7. Imágenes de la vista a 5000 aumentos de las muestras atacadas químicamente.



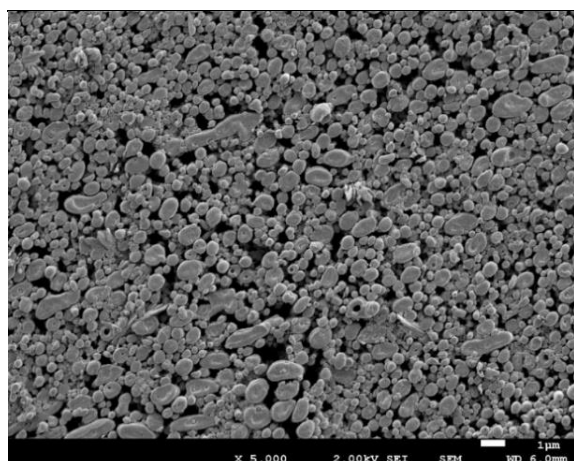
Muestra C (atacada)



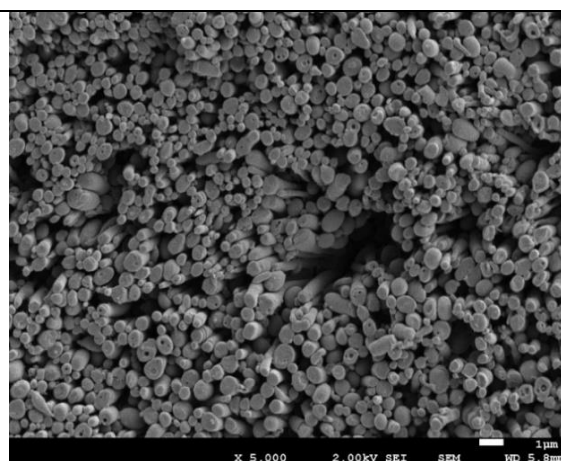
Muestra E (atacada)



Muestra D (atacada)



Muestra F (atacada)



Las microfibras parecen tener relaciones de aspecto muy altas. Sin embargo, fue imposible medir estas relaciones de aspecto de forma individual, ya que en ningún caso se observa el final de la longitud de una fibra. Se puede observar que estaban altamente orientadas en la dirección de estiramiento.

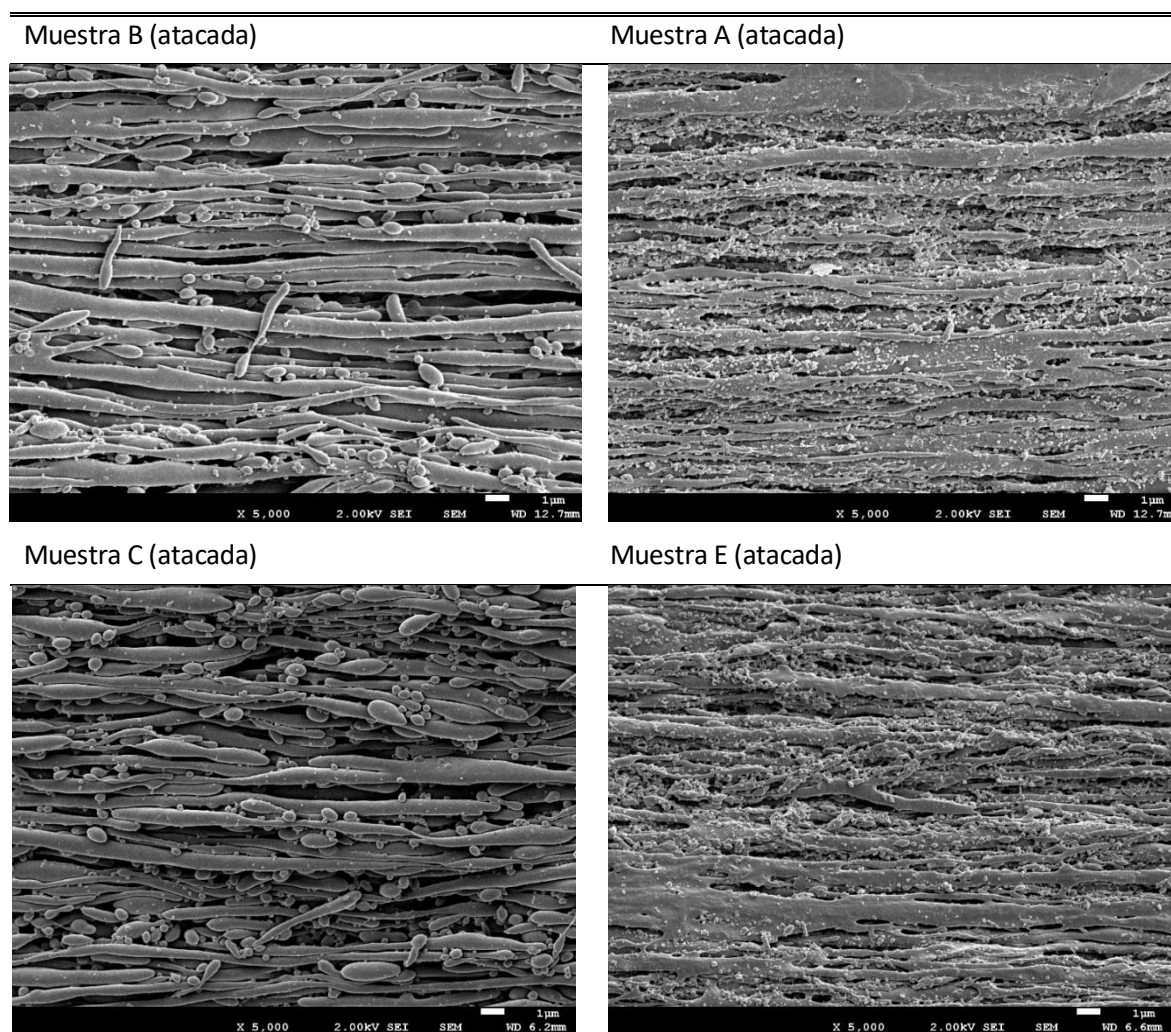
En las muestras que han sufrido una relación de estiramiento superior, los diámetros de fibra son prácticamente homogéneos, además de una mayor longitud de fibra. En cambio, para las muestras menos estiradas, se observan algunos dominios esféricos aparte de las fibras. De este hecho se puede intuir como se forman las microfibras. De la extrusora sale un material con una matriz de PLA con una gran cantidad de esferas de PA. Cuando se aplica un ratio de estiramiento, estas fibras se estiran para formar microfibras, y existe la posibilidad que algunas de ellas se junten para formar fibras más largas [45]. La presencia de dominios esféricos es más acentuada para el caso de PLA-PA. No se puede concluir si la velocidad de extrusión influye en la presencia de estos dominios.

En el interior de las microfibras se pueden observar puntos de morfología diferente al resto de la fibra, que pueden deberse a una acumulación de negro de carbón de la poliamida.

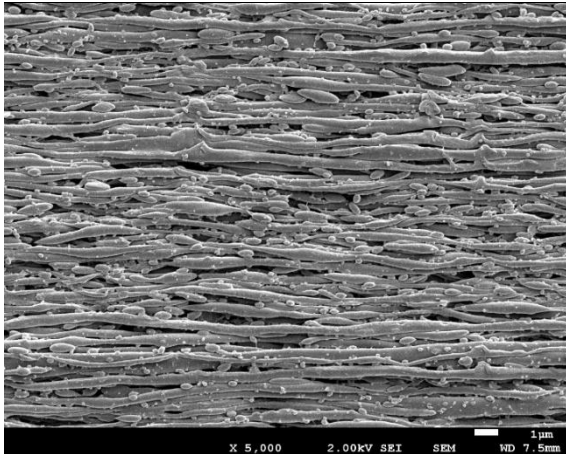
- *Análisis longitudinal*

Mediante un análisis longitudinal el objetivo era observar las dimensiones de las microfibras procesadas in situ. En la *tabla 6.8*, se agrupan las imágenes obtenidas mediante el SEM.

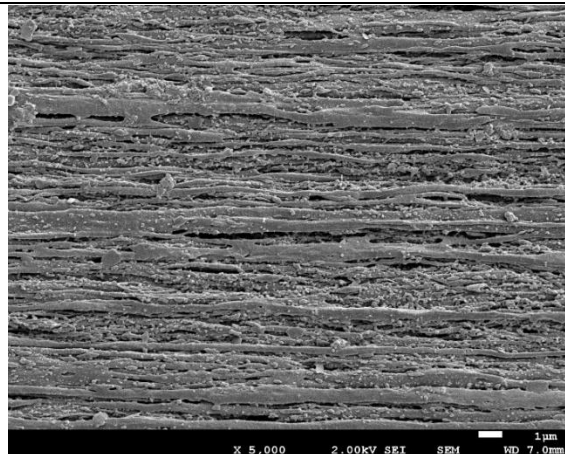
Tabla 6.8. Imágenes a 5000 aumentos de la sección longitudinal de las muestras atacadas químicamente.



Muestra D (atacada)



Muestra F (atacada)



Siguiendo el comportamiento observado en la sección transversal, se observa que en el compuesto de PLA-PA hay más dominios esféricos, mientras que en el caso del PLA_{REX}-PA toda la fase de PA está estirada a lo largo de la matriz. Sin embargo, al comparar las imágenes según la velocidad de estiramiento, se deduce que el parámetro más influyente en la formación o no de fibras es dicha velocidad.

Sin embargo, en la mezcla de PLA_{REX}-PA se observa una clara co-continuidad a pesar de presentar un número mayor de fibras. Considerando una mezcla inmiscible de dos polímeros A y B, siendo A el que presenta mayor proporción en masa; si se añade más cantidad del polímero B, las esferas de este polímero se juntan entre ellas y dejan de estar aisladas. Cuando esto sucede, se dice que las fases de polímero A y polímero B son co-continuas [46]. Por lo tanto, sería conveniente reducir la cantidad de PA introducida en los proyectos que sigan esta línea de investigación.

6.4. DSC

Para investigar el comportamiento térmico del PLA se utilizó el protocolo definido en el apartado 5.3. Permite obtener información de la historia termomecánica del material y calcular los parámetros y transiciones térmicas características del material.

6.4.1. PLA y PLA modificado

Los primeros análisis de DSC fueron diseñados para observar posibles cambios térmicos entre las muestras de PLA puro y el PLA modificado. El primer calentamiento, el enfriamiento y el segundo calentamiento se grafican para ambos casos en las figuras 6.3.1 y 6.3.2. Las correspondientes propiedades térmicas obtenidas a partir de las rampas de calentamiento y enfriamiento se resumen en la tabla 6.9.

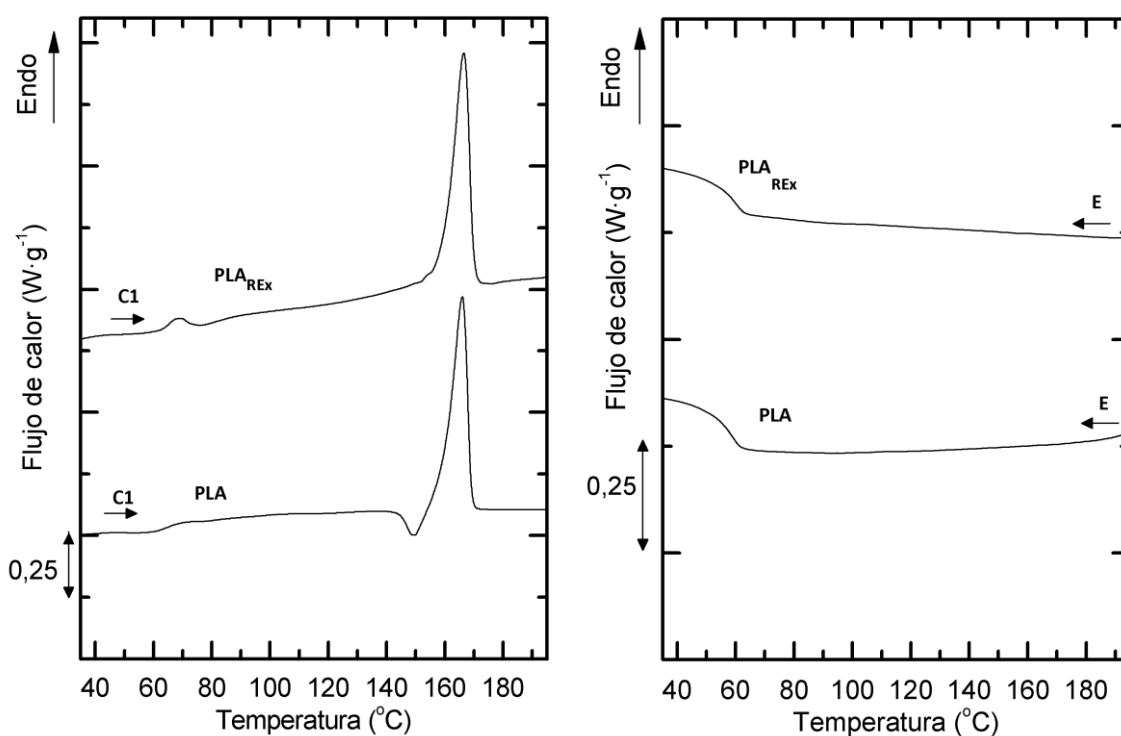


Figura 6.3.1. Comportamiento térmico a 10°C/min del PLA y el PLA_{REx}. **C1:** barrido del primer calentamiento. **E:** barrido de enfriamiento.

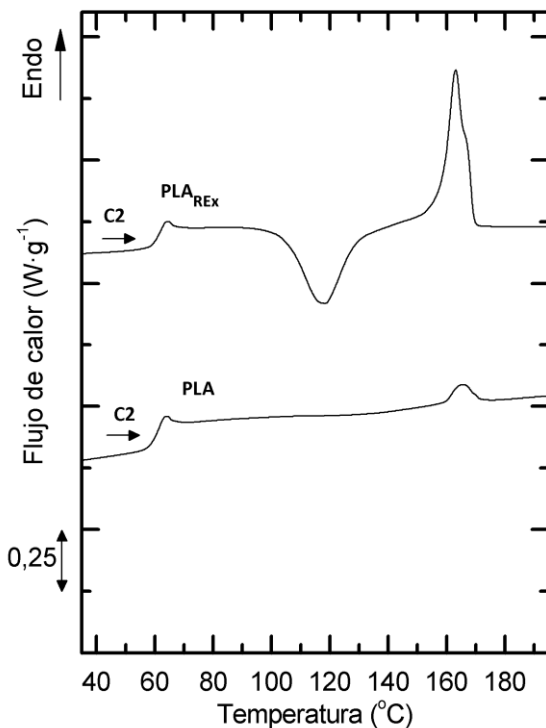


Figura 6.3.1. Comportamiento térmico a 10°C/min del PLA y el PLA_{REX}. **C2:** barrido del segundo calentamiento.

En el primer calentamiento las T_g son prácticamente iguales, siendo ligeramente superior en el caso del pellet de PLA. En el segundo calentamiento se presentan unas T_g levemente superiores. Esta tendencia se podría atribuir a la diferencia del enfriamiento que sufrió el material en el ensayo en comparación al estado inicial de las muestras.

En el primer calentamiento se observa que ambos materiales no presentan una cristalización en frío significativa debido a que las muestras pasaron por una etapa post-cristalización para estabilizar los pellets contra la absorción de humedad, esto se ve corroborado en los barridos.

La temperatura de fusión es prácticamente igual en ambos casos, mostrando picos exotérmicos de valores similares. La ligera diferencia puede deberse a la influencia del SAMfE en el proceso de cristalización del PLA, generando menor cristalinidad y menor perfección cristalina inferior en el PLA_{REX}.

Con estas condiciones de enfriamiento, ninguno de los materiales cristaliza durante esta etapa. Este comportamiento se puede atribuir a la baja cinética de cristalización del PLA [47] [48]. Como consecuencia, los valores de cristalinidad son despreciables durante el segundo calentamiento.

Tabla 6.9. Propiedades térmicas del PLA y el PLA_{REX}. T_g , T_{cc} , T_{mp} y T_c en °C. ΔH_{cc} , ΔH_c y ΔH_m en J/g.

	Parámetros	PLA	PLA _{REX}
Primer calentamiento (C1)	T_g	65.28	64.15
	T_{cc}	-	-
	X_{cc}	41.7%	33.7%
	ΔH_{cc}	-	-
	T_{mp}	166.51	166
	ΔH_m	39.04	31.61
Enfriamiento (E)	T_g	58.02	60.21
	T_c	-	-
	ΔH_c	-	-
Segundo calentamiento (C2)	T_g	61.74	62.23
	T_{cc}	-	118.24
	X_{cc}	3.1%	0.1%
	ΔH_{cc}	-	29.73
	T_{mp}	165.58	163.15
	ΔH_m	2.93	29.89

6.4.2. Mezclas biobasadas

Los gráficos parecen ser consecuencia de la superposición de dos señales, como si la respuesta térmica fuese la suma de dos materiales superpuestos. Este comportamiento se explica debido a la heterogeneidad de la mezcla, donde ambas fases presentarán su propia transición. En la *figura 6.4* se representan los resultados obtenidos de los barridos térmicos para las mezclas biobasadas. En la *tabla 6.10* se agrupan los valores de las transiciones térmicas de estas mezclas.

Cuando se compara la influencia de las condiciones de procesamiento en el primer calentamiento de la *figura 6.4* se observa que en todos los casos no parece haber miscibilidad en las mezclas. Aparentemente no hay diferencias importantes entre las distintas curvas obtenidas. Cuando el PLA no está modificado, aparece un pico justo después de la transición vítrea, que puede ser atribuido a una relajación entálpica. Esta relajación puede ser producto de un envejecimiento físico rápido inherente de la matriz de PLA. Por otro lado, la cola de fusión de la PA se solapa ligeramente con la transición de fusión del PLA_{REX}, por lo que los resultados que se puedan extraer no poseen tanta precisión. Además, en este primer calentamiento se observa una ligera diferencia para la mezcla de PLA-PA en cuanto a sus condiciones de procesamiento. Para una velocidad de extrusión de 35rpm el pico de fusión es mayor que para 100rpm. Esto implica que a 35rpm cristaliza más, y puede deberse a una afectación del tiempo de residencia en la poliamida, o a diferencias en la distribución y dispersión de fases.

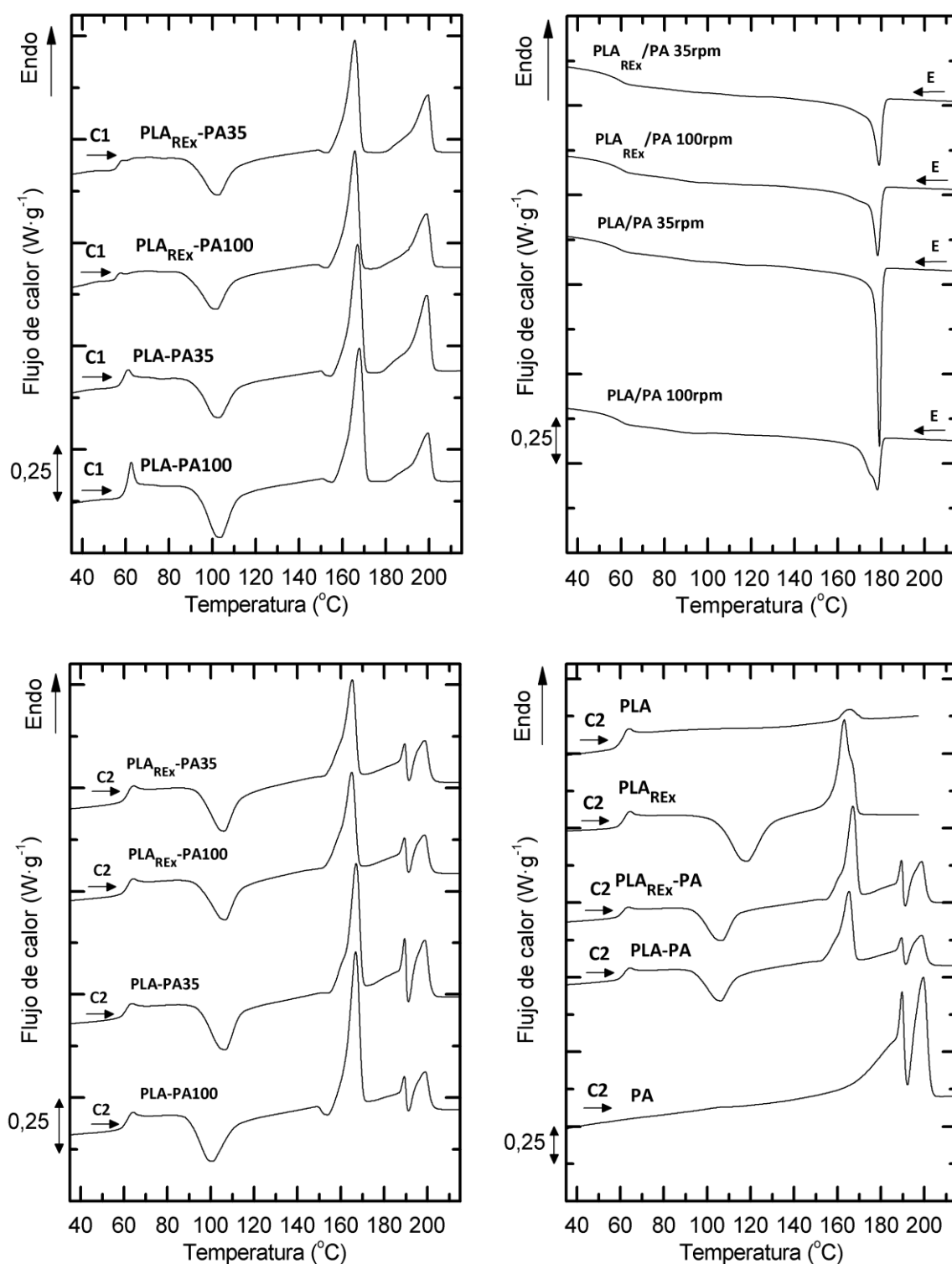


Figura 6.4. Barridos del primer calentamiento (C1), enfriamiento (E) y segundo calentamiento (C2) para las mezclas procesados por extrusión. 35 y 100 indican la velocidad de extrusión en rpm durante el procesamiento.

La PA por su parte presenta dos picos de fusión durante el barrido del segundo calentamiento. Puede deberse a la presencia de dos tipos de cristales, y que por lo tanto funden a temperaturas ligeramente diferentes. Este doble pico no se aprecia claramente durante el primer calentamiento. Para la condición de 35rpm de PLA-PA, este doble pico es superior al resto, lo que implica una modificación de las propiedades térmicas respecto a las otras condiciones. El pico de cristalización que aparece en el PLA_{REX} durante el segundo calentamiento, se desplaza a temperaturas inferiores en las mezclas. Este efecto se puede explicar por la creación de cristales más imperfectos por la presencia de la PA. En las mezclas, los picos de fusión coinciden con los picos de los materiales separados, indicando heterogeneidad. Sin embargo, su entalpía se reduce debido a la interacción mutua entre el PLA y la PA, reduciendo el nivel de cristalinidad.

Tabla 6.10. Propiedades térmicas de las mezclas PLA_{REX}-PA y PLA-PA, en función de la velocidad de extrusión durante el procesamiento. T_g , T_{cc} , T_{mp1} , T_{mp2} y T_c en °C. ΔH_{cc} , ΔH_c , ΔH_{m1} y ΔH_{m2} en J/g.

Parámetros		PLA _{REX} -PA 35rpm	PLA _{REX} -PA 100rpm	PLA-PA 35rpm	PLA-PA 100rpm
Primer calentamiento	T_g	56.23	55.55	59.59	167.68
	T_{cc}	102.65	101.54	102.74	103.56
	X_{cc}	4.0%	7.5%	8.9%	6.8%
	ΔH_{cc}	17.29	15.01	15.41	19.22
	T_{m-p1}	165.62	165.68	166.95	167.68
	T_{m-p2}	199.5	198.78	198.70	199.47
	ΔH_{m1}	21.06	22.10	23.81	25.62
	ΔH_{m2}	15.24	15.28	20.16	12.23
Enfriamiento	T_g	59.32	60.80	59.63	60.23
	T_c	179.04	178.46	179.18	178.35
	$\Delta H_{c,c}$	13.96	13.40	18.59	12.86
Segundo calentamiento	T_g	61.34	61.73	60.85	61.96
	T_{cc}	105.97	106.55	106.53	100.57
	X_{cc}	3.2%	5.3%	5.1%	10.5%
	ΔH_{cc}	15.71	13.92	16.26	17.49
	T_{mp1}	165.21	165.05	167.09	166.76
	T_{mp2}	189.38/198.81	189.35/198.71	189.43/198.63	189.21/198.92
	ΔH_{m1}	18.78	18.91	21.12	27.33
	ΔH_{m2}	11.89	20.85	12.98	12.36

6.5. Reometría capilar

En la *figura 6.5* se grafican las medidas de fuerza registradas en función de la velocidad de estiramiento y de su ratio de estiramiento, para las mezclas de PLA_{REX}-PA y PLA-PA.

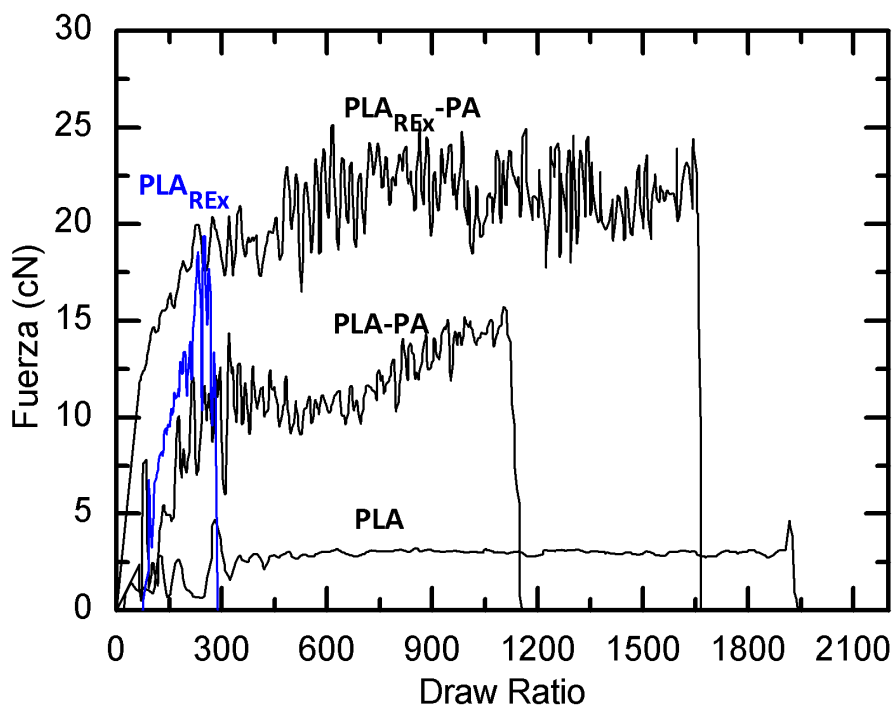


Figura 6.5. Fuerza uniaxial registrada en función del ratio de estiramiento.

En el comportamiento a estiramiento del PLA y el PLA_{REX} se observan grandes diferencias. El PLA_{REX} puede resistir fuerzas mucho mayores que el PLA, pero no soporta velocidades de estiramiento muy elevadas, fallando más rápido en comparación con el PLA. En cambio el PLA puede ser estirado a velocidades muy elevadas pero a menor fuerza.

En el caso de la mezclas se observa una curva de comportamiento similar. La fuerza registrada aumenta hasta estabilizarse en un valor, y aguanta hasta la rotura del filamento.

Se observa que para la mezcla de PLA_{REX}-PA, tanto el valor de fuerza estable como el valor de fuerza máximo son mayores que para el caso de PLA-PA. La tendencia que tiene la mezcla con PLA sin modificar a presentar fuerzas menores, puede ser explicada por las diferencias de viscosidad

elongacional con el PLA_{REX}. La viscosidad elongacional es mayor en el caso del PLA modificado [49]. Además, una buena cohesión entre matriz y refuerzo, como se ha observado analizando su morfología, se reproduce en una fuerza límite mayor. Esto resulta en una fuerza necesariamente menor para estirarlo de forma uniaxial.

El *Draw Ratio* máximo alcanzado durante los ensayos, fue siempre menor para la mezcla de PLA-PA. Esto podría ser explicado por una mala cohesión entre la fase de PLA y la fase de PA.

El dispositivo empleado, si trabajase en condiciones ideales, sería capaz de sacar todo el filamento fundido a medida que sale del reómetro capilar y se estira. Sin embargo, al alcanzar unos valores de velocidad muy elevados, el dispositivo de aire comprimido no consigue extraer todo el filamento, y éste acaba enrollándose alrededor de los rodillos. Esto provoca muchas vibraciones, interfiriendo en los resultados y disminuyendo su fiabilidad.

7. ANALISIS DEL IMPACTO AMBIENTAL

- Impacto medioambiental del PLA

Como se ha descrito en el apartado 3 de este trabajo, el PLA es un material muy apreciado por provenir de fuentes renovables y a la vez ser biodegradable. Es cierto que su impacto ambiental es menor en tanto que emisiones de CO₂, pero hay que tener en cuenta los inconvenientes que puede presentar este material.

En primer lugar, sus procesos de degradación tienen una duración muy variable, e incluso en algunos casos varios cientos de años. Técnicamente se dice que el PLA es carbono neutro, sin embargo durante su degradación produce CO₂ y agua.

En segundo lugar, su fabricación consta de una primera etapa que no produce emisiones, la fermentación. Posteriormente su síntesis se realiza químicamente, implicando gastos energéticos importantes.

A pesar de estos puntos en contra, el PLA tiene potencial para ser un sustituto fiable de los polímeros convencionales, reduciendo considerablemente las emisiones producidas. En la *figura 7.1* se muestra el impacto sobre el calentamiento global de diferentes polímeros en comparación con el PLA.

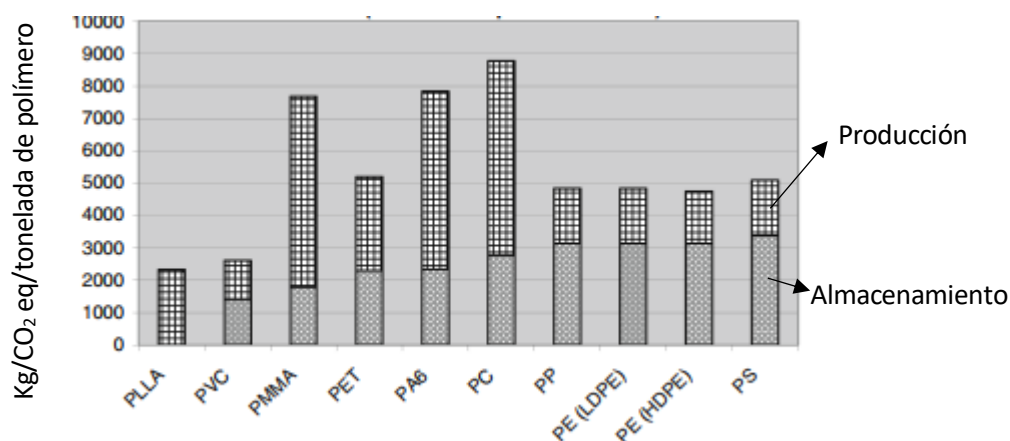


Figura 7.1. Impacto de diferentes polímeros en el calentamiento global [52].

Se puede observar que en términos de producción de CO₂, su nivel es similar al del PVC. Sin embargo, los problemas de toxicidad que presenta el PVC le impiden ser un material eco friendly.

- *Impacto ambiental de la PA*

La PA que se ha utilizado en el trabajo proviene en un 90% en peso de materias primas renovables. Es por esto que es un material muy atractivo para ser combinado con el PLA. Además, durante su producción sus emisiones de CO₂ también son relativamente pequeñas respecto a otros materiales. Sin embargo, uno de sus principales problemas es la generación de 1,4-diclorobenceno (DCB) como subproducto. Esta sustancia es conocida por sus altos niveles de toxicidad.

8. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en este estudio, se puede considerar que se obtienen mezclas PLA_{REX}-PA.10.10 microfibriladas in situ mediante un proceso de estiramiento en caliente durante la extrusión. De los resultados obtenidos se pueden obtener las siguientes conclusiones, que han sido divididas en cinco partes.

Influencia del ángulo de contacto

La modificación estructural del PLA produce un aumento de energía superficial. La tensión superficial de la PA es mayor que la del PLA, pero menor a la del PLA_{REX}. Por lo tanto el PLA_{REX} se mojará con mayor facilidad con la PA que el PLA. Además, la tensión interfacial posiblemente se reduce durante la mezcla, y provoca la disminución de la fase dispersa.

Análisis de la viscosidad y estabilidad térmica

Los resultados muestran que el agente reactivo introducido consigue estabilizar la viscosidad del PLA durante su procesamiento, evitando la degradación. Por lo tanto se consigue modificar la cadena polimérica. Con una cantidad de SAMfE superior al 1.25%.wt aparece reactividad remanente, que es utilizada posteriormente para fomentar reacciones entre el PLA_{REX} y la PA.

Caracterización morfológica

Las imágenes obtenidas permiten identificar las fases presentes en las muestras. Una matriz de PLA y una segunda fase en forma de fibras o pequeñas esferas según las condiciones.

Las condiciones de estiramiento tienen una influencia clara en la morfología de las muestras. A mayor ratio de estiramiento, menor diámetro tiene la fibra y menor es el dominio esférico. En cambio, de la influencia de la velocidad de extrusión no se puede extraer ninguna conclusión clara.

La adición de un extensor de cadena genera grandes diferencias entre el PLA y el PLA_{REX}. Con las mismas condiciones de procesamiento y estiramiento, el PLA_{REX} presenta unas fibras más largas y con diámetros de menor tamaño. Sin embargo, mediante un análisis longitudinal se observa co-continuidad de la mezcla, sobretodo en el caso del PLA_{REX}-PA.

Caracterización térmica

La caracterización térmica muestra en primer lugar la modificación que se produce con la introducción del SAMfE. Además muestra las temperaturas características de los materiales y permite estudiar sus transiciones termodinámicas.

En segundo lugar, para el estudio de mezclas el DSC es complicado debido a los solapamientos entre las curvas del PLA y la PA. Sin embargo, permite mostrar que ambos materiales son inmiscibles, pero que interfieren entre ellos en términos de cristalización.

Caracterización reológica

Se observa un importante aumento de la fuerza necesaria para estirar las mezclas con PLA modificado respecto a las de PLA no modificado. La fuerza máxima requerida para estirar la mezcla de PLA-PA de manera uniaxial es menor que para la mezcla de PLA_{REX}-PA. La mejor cohesión que existe en las mezclas con PLA modificado, obliga a estirar con fuerzas mayores para que se rompa. La mezcla PLA_{REX}-PA puede ser estirada a *Draw Ratio* más elevados que la de PLA-PA.

9. ANÁLISIS ECONÓMICO

El coste del proyecto puede desglosarse en los siguientes elementos:

- Mano de obra

El coste de la mano de obra corresponde al número de horas dedicadas a la realización del proyecto y el sueldo mínimo de 6€/h establecido por el convenio de prácticas de estudiantes de ingeniería de la EEBE. El tiempo dedicado a cada fase del proyecto se resume en la *tabla 1*.

Tabla 1. Desglose de las tareas llevadas a cabo durante el proyecto.

Etapas	Tiempo (meses)	Horas	Coste (€)
Formación y preparación	1	200	1200
Trabajo experimental	2	400	2400
Documentación y escritura	1,5	300	1800
Total			5400

- Materiales

La suma de precios de todos los materiales usados durante la realización del proyecto. El desglose se muestra en la *tabla 2*.

Tabla 2. Costes de adquisición de las materias primas utilizadas.

Material	Cantidad (kg)	Precio (€/kg)	Coste (€)
PLA 4032D	20	8	160
PA.10.10	3	6	18
Joncryn 4400F	0.6	-	-
Total			178

- Equipo e instalaciones

A continuación se muestran los costes que implica el uso de equipos según las tarifas vigentes del Centre Català del Plàstic. En la *tabla 3* se desglosan en función de los equipos utilizados.

Tabla 3. Costes de utilización de los equipos usados.

Equipo	Horas de uso	Precio (€/h)	Coste (€)
Sistema de secado PIOVAN DSN506HE	45	40	1800
Extrusora mono husillo	4	210	840
Extrusora doble husillo	25	210	5250
Mezclador interno Brabender Plastic-Corder W50EHT	12	210	2520
SEM	4 horas	180€/2horas	360
Total			10770

- Ensayos

Igual que se computa el coste de los equipos, también lo hace el de los ensayos realizados por otros investigadores en el centro, teniendo en cuenta las tarifas del CCP. Se muestran en la *tabla 4*.

Tabla 4. Costes asociados a los ensayos realizados.

Equipo	Numero de muestras	Precio (€/unidad)	Coste (€)
DSC	7	150	1050
Reómetro capilar	10	300/250	2550
Total			3600

El coste global del proyecto se obtiene sumando todos los conceptos desglosados, y es de 19948€.

10. BIBLIOGRAFÍA

- [1] European Bioplastics. What are Bioplastics? <http://www.european-bioplastics.org/bioplastics> (Visitado: 19/09/2017).
- [2] Vert M., Doi Y., Hellwich K., Hess M., Hodge P., Kubisa P., Rinaudo M., Schue F. "Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)". *Pure Appl. Chem.* 2012, vol. 84 (2), p. 377-410.
- [3] Jonquières A. *Polymères biodégradables et biopolymères* 2010.
- [4] Endre H.J., Siebert-Raths A., *Engineering Biopolymers: Markets, Manufacturing, Properties and Applications*. Hanser, Munich; 2011.
- [5] Shen L., Worrell E., Patel M., Present and future development in plastics from biomass. *Biofuel Bioprod Bior.* 2010; vol. 4(1), p. 25-40.
- [6] D. Briassoulis J. *Polym. Environment* 2004, vol. 12(2), p. 65-81.
- [7] Gruber P., O'Brien M. *Poly(lactides) NatureWorks™ PLA. Biopolymers*, 2008, p.235-239
- [8] Cailloux J. (2015). Modified Poly(lactic acid) sheets manufactured by One-Step Reactive Extrusion-Calendering: Thermal, Rheological, Mechanical and Fracture Behaviours (Tesis doctoral). Universitat Politècnica de Catalunya, España.
- [9] Auras, R., Grossman Richard F., Nwabunma Domasius. *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications* 2010.
- [10] Auras R., Lim L., Selke S.E.M., Tsuji H., Poly(lactic acid): synthesis, structures, ... REVISAR
- [11] Garlotta D., *A literature review of poly(lactic acid)*. *Journal of Polymers and the Environment* 2001, vol. 9(2), p. 63-84.
- [12] Siracusa V., Rocculi P., Romani S., Dalla Rosa M., *Biodegradable polymers for food packaging: a review*. *Trends Food Sci Tech.* 2008, vol. 19(12), p. 634-643.
- [13] Dorgan J.R., Lehermeier H.J., Palade L.I., Cicero J., *Poly(lactides): Properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources*. *Macromol Symp.* 2001, vol. 175, p. 55-66.
- [14] Najafi N., Heuzey M.C., Carreau P.J., *Poly(lactide) (PLA)-clay nanocomposites prepared by melt compounding in the presence of a chain extender*. *Compos Sci Technol.* 2012, vol. 72(5), p. 608-615.
- [15] Rasal R.M., Janorkar A.V., Hirt D.E., Poly(lactic acid) modifications. *Prog Polym Sci.* 2010; vol. 35(3)

p. 338-356.

[16] Obuchi S., Ogawa S., Packaging and other commercial applications. In: Auras R., Lim L.T., Selke, Tsuji H., Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications, 2010, p. 457-467.

[17] BCN3D Fundació CIM. Filaments de PLA. www.bcn3dtechnologies.com (Visitado: 20/12/2017)

[18] Carrasco F., Cailloux J., Sánchez-Jiménez P.E., Maspoch M.L., *Improvement of the thermal stability of branched poly(lactic acid) obtained by reactive extrusion* 2014, vol. 104(1), p. 40-49.

[19] Bigg D.M., Polylactide copolymers: Effect of copolymer ratio and end capping on their properties. *Adv Polym Tech.* 2005; vol. 24(2) p. 69-82.

[20] Cailloux J., Santana O.O, Franco-Urquiza E., Bou J.J., Carrasco F., Gámez-Pérez J., Maspoch M.L., Sheets of branched poly(lactic acid) obtained by one step reactive extrusion calendering process: Melt rheology analysis 2013, vol. 7(3), p.304-318.

[21] Jonquières A. *Dégradation et Stabilisation des Polymères.* 2016

[22] H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, C. Jurgens, D. Wolter, *Die Makromolekulare Chemie* 1996, Macromolecular Symposia 103, p. 85–102.

[23] Frenz V., Scherzer D., Villalobos M., Awojulu A., Edison M., van der Meer R., Multifunctional Polymers as Chain Extenders and Compatibilizers for Polycondensates and Biopolymers. Society of Plastics Engineers. 2008, p. 1682-1686.

[24] Villalobos M., *Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics* 2006, vol. 31(15), p. 3227-3234

[25] Joncryl-ADR-4300, Joncryl ADR-4300. Technical Data Sheets, 2006.

[26] A. A. Nikiforova, S. I. Vol'fsona, N. A. Okhotinaa, *, R. Rinbergb, T. Hartmannb, and L. Kroll Mechanical Properties of the Compositions Based on Biopolyamide-1010 Modified by Carbon, Glass, and Cellulose Chopped Fibers

[27] Niaounakis M., *Biopolymers: Processing and products. Plastics Design Library.* 2015

[28] Niaounakis M., *Biopolymers: Applications and trends. Plastics Design Library.* 2015

[29] APEX Techno Polymer PVT. LTD. Polyamide 1010 (Bio Based). ARKEMA. <http://www.apextechnopolymer.com/pa1010.html> (Visitado: 09/01/2018)

[30] Nature Works® LLC, Nature Works® PLA Polymer 4032D Technical Data Sheet, 2010

- [31] Joncryl-ADR-4400, Joncryl ADR-4400. Technical Data Sheets, 2017.
- [32] Zytel® RS LC1000 BK385, PA.10.10. Technical Data Sheets,
- [33] Manual de instrucció para uso del equipo Brabender. Centre Català del Plàstic. 2016
- [34] Rudawska A., Jacniacka E.: Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen–Wendt method. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **29**, 451-457 (2009).
- [35] Perego G., Cella G.D., Mechanical Properties, in: Auras R, Lim LT, Selke SEM, Tsuji H, (Eds.), *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications*, 2010. p. 141-153
- [36] Manual de instrucció para uso de equipos de reometría capilar. Centre Català del Plàstic. 2016
- [37] Biresaw G., Carriere C.: Correlation between mechanical adhesion and interfacial properties of starch/biodegradable polyester blends. *Journal of polymer Science Part B: Polymer Physics*, **39**, 920-930 (2001).
- [38] Li L., Ding S., Zhou C.: Preparation and degradation of PLA/chitosan composite materials. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, 274-277 (2004).
- [39] Bigg D. M.: Polylactide copolymers: Effect of copolymer ratio and end capping on their properties. *Advances in Polymer Technology*, vol. 24, 69-82 (2005).
- [40] Cailloux J., Santana O. O., Bou J. J., Carrasco F., MasPOCH M. L.: Using viscoelastic properties to quantitatively estimate the amount of modified poly(lactic acid) chains through reactive extrusion. *Journal of Rheology*, 2015, vol. 59, 1191-1227
- [41] Biresaw G., Carriere C.: Interfacial tension of poly (lactic acid)/polystyrene blends. *Journal of polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2002, vol. 40, p. 2248-2258.
- [42] Gajria A. M., Dave V., Gross R. A., McCarthy S. P.: Miscibility and biodegradability of blends of poly (lactic acid) and poly (vinyl acetate). *Polymer*, **37**, 437-444 (1996).
- [43] Solid surface energy data (SFE) for common polymers. <http://www.surface-tension.de/solid-surface-energy.htm> (Visitado 10/01/2018)
- [44] Stoclet G., Seguela R., Lefebvre J.M. *Morphology, thermal behavior and mechanical properties of binary blends of compatible biosourced polymers: Polylactide/polyamide11*. Elsevier Ltd, 2011, vol. 52(6), p. 1417-1425.

- [45] Kakroodi A.R., Ramezani A., Ding Y., Ameli W.D., Park A. *Poly(lactic acid)-Based in Situ Microfibrillar Composites with Enhanced Crystallization Kinetics, Mechanical Properties, Rheological Behavior, and Foaming Ability*. *Biomacromolecules*. 2015, vol. 16(12), p. 3925-3935.
- [46] Immiscible Polymer Blends. ¿Qué es una mezcla inmiscible? <http://pslc.ws/spanish/iblend.htm> (Visitado: 15/12/2017)
- [47] Miyata T., Masuko T., Crystallization behaviour of poly(L-lactide). *Polymer*. 1998; 39(22): 5515-5521.
- [48] Pan P., Kai W., Zhu B., Dong T., Inoue Y., Polymorphous crystallization and multiple melting behavior of Poly(L-lactide): Molecular weight dependence. *Macromolecules*. 2007; 40(19): 6898-6905.
- [49] Chatillon M. (2010) Modificacion estructural del PLA mediante extrusión reactiva. (Proyecto Final de Carrera). Universitat Politècnica de Catalunya, España.
- [50] Pérez M., Sánchez M. *Fundamentos de la mecánica de los materiales compuestos*. Universitat Politècnica de Catalunya.
- [51] Cailloux J., Santana O. *Adhesivos, Mojabilidad*. Universitat Politècnica de Catalunya.
- [52] Cosate de Andrade M., Souza P., Cavalett O., Morales A. Life Cycle Assessment of Poly(Lactic Acid) (PLA) : Comparison Between Recycling, Mechanical Recycling and Composting. *J Polym Environ* 2016, vol. 24, p. 372.

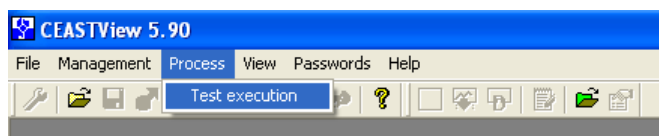
ANEXO

A1. Manual de utilización del equipo de reometría capilar

- Subir fusibles de la parte posterior del reómetro.

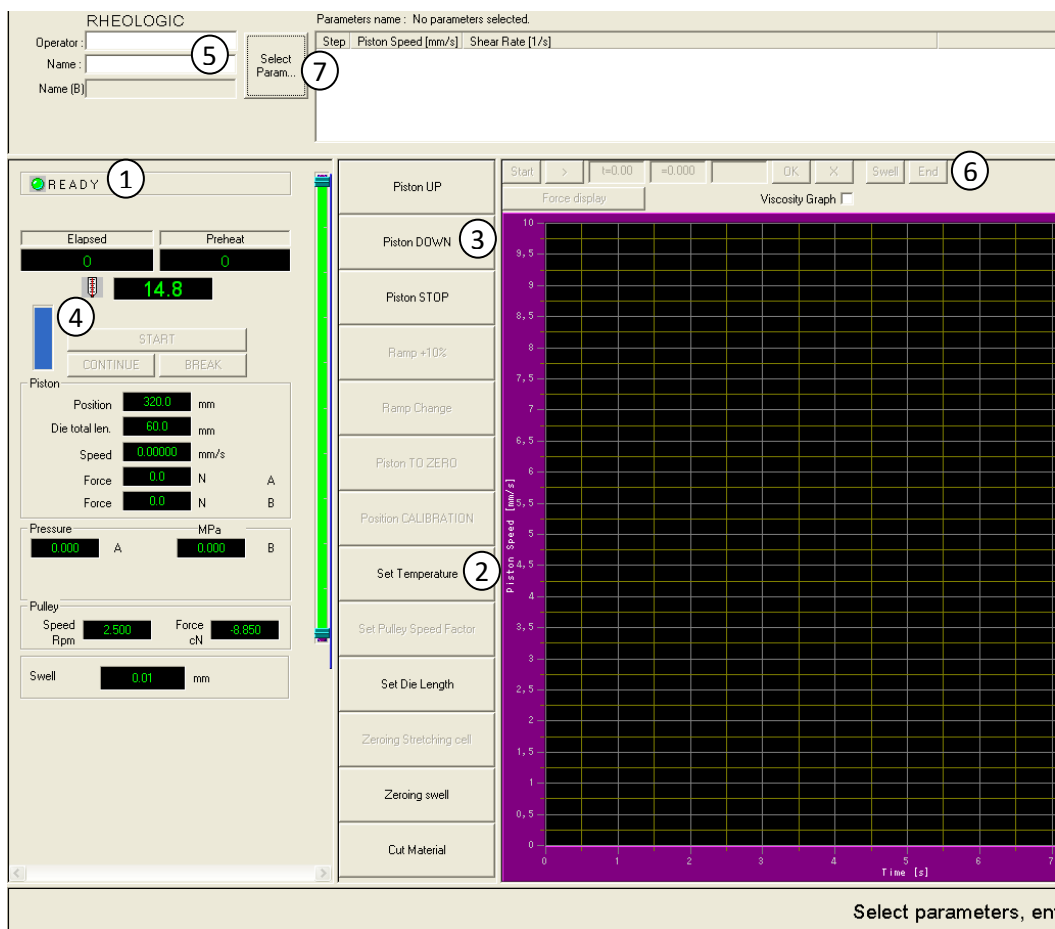


- Comprovar que la llave indica automático.
- Pulsar botón POWER ON (Cuando se pulsa este botón, después de 6-7 segundos hay que escuchar cómo se enciende el motor del pistón. Si no se escucha ningún ruido, hay que bajar los fusibles y comprobar que todo está correcto. Sobre todo mirar si hay que tirar para afuera la barra pequeña que hay arriba del pistón)
- Encender el ordenador
- Abrir software CeastVIEW 5.90 3B
- Process/Test execution

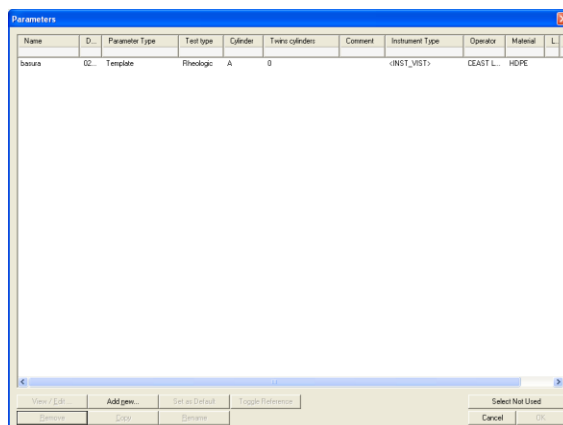


1. Si hemos encendido bien el reómetro, aparecerá la palabra READY arriba a la izquierda. Si aparece ERROR o INSTRUMENT CONNECTING, cerrar el programa y volver a iniciarlo. Si el mensaje de error continúa hay que apagar la máquina y comprobar que todo está bien conectado. También puede aparecer el mensaje de PISTON OUT/DOOR OPEN si la puerta está levantada, o el mensaje MANUAL si la llave está en posición de manual. En este último caso sólo se puede mover el pistón a través de los botones de la máquina.

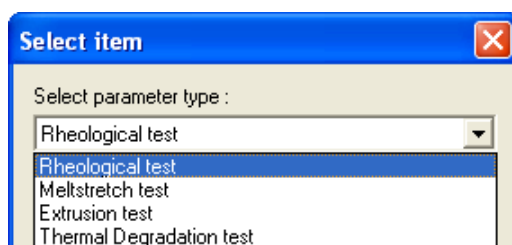
2. Para que la máquina vaya subiendo de temperatura mientras preparamos el resto de parámetros, hay que clicar en Set Temperature e introducir la temperatura deseada. Se escuchará un ruido muy flojo, que indicará que el horno se ha encendido.
3. Para mover el pistón hay que utilizar los botones Piston UP, Piston DOWN y Piston STOP.
4. La barra azul de la izquierda indica la posición del pistón.
5. Introducir el nombre del operador y el nombre del fichero en el cuál se va a guardar el ensayo.
6. Si en el medio de un ensayo clickamos sobre BREAK, los datos no se van a guardar. Si lo que se quiere es parar el ensayo para guardar los datos obtenidos hasta el momento, hay que hacer click End.
7. Finalmente introducir los parámetros en Select Param...



- Los parámetros de los ensayos se guardan en varios ficheros, que aparecen en una lista. Para crear uno nuevo hay que hacer click en Add new... Es recomendable tener un fichero de ensayo llamado "Basura". Cuando se han adjudicado unos parámetros a un ensayo, éstos no pueden ser modificados. Por eso, hay que asignar los parámetros "Basura" al ensayo para poder modificar los que sí serán válidos.



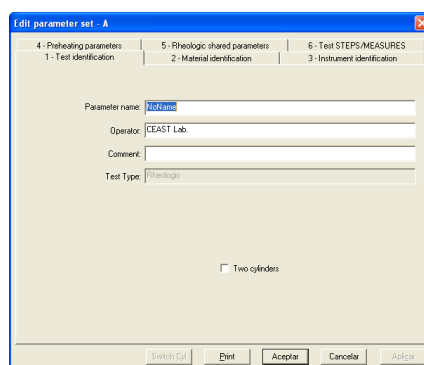
- Al crear un nuevo fichero de parámetros, en primer lugar hay que escoger el tipo de ensayo. Normalmente se utilizan Rheological Test y Melt Stretch Test.



Rheological Test

Consiste en aplicar una o varias velocidades de cizalla al material a través del capilar. Permite sacar curvas de Presión vs tiempo. Es útil para relacionar la velocidad del pistón con la velocidad de cizalla, para definir los parámetros de precalentamiento, y para determinar la velocidad de estabilización de presión de cada capilar.

1. Test identification. Sólo introducir Parameter name para guardar las condiciones de ensayo.



2. Material identification. No hace falta rellenar nada.

3. Instrument identification. Indicar temperatura de ensayo, dejar 15 mm en Barrel Diameter y poner el diámetro y longitud del capilar. En Die Kind no es necesario escribir nada.

4. Preheating parameters.

Activando Simple Preheating desaparecen las fases de precalentamiento y se activa automáticamente la opción de Extrusion to starting height. De esta manera, el ensayo siempre empezará a una misma altura de pistón, pero hay que asegurarse de poner un tiempo suficiente de precalentamiento para que se funda todo el material. Si se activan las tres fases hay que variar los parámetros en función del material y el ensayo que se quiera realizar.

- a) Primera fase: El pistón baja a una cierta velocidad hasta aplicar la fuerza solicitada. Se tiene que conseguir que salga un poco de material a través del capilar.
- b) Segunda fase: El pistón sube a una cierta velocidad, relajando la fuerza hasta la fuerza solicitada. Sirve para limpiar el capilar, y se tienen que introducir valores muy bajos.
- c) Tercera fase: El pistón baja de nuevo hasta aplicar la fuerza solicitada. Se escuchará un ruido del motor del pistón debido a que regula automáticamente la velocidad de éste. La fuerza seleccionada dependerá del shear rate del ensayo, y servirá para evitar caídas o picos de presión.

5. Rheologic shared parameters. Sirve para detener automáticamente el ensayo si se superan los valores indicados. Comprobar si los valores de los captores de presión y fuerza de la máquina corresponden con los que aparecen en el software. Dejar las opciones de Constant Shear Rate y Manual (sirve para pasar de un shear rate clickando en vez de que lo haga el software automáticamente).

6. Test STEPS/MEASURES. Introducir los shear rates del ensayo. Es recomendable empezar por shear rates altos, ya que se estabiliza más rápido la presión y se ahorra material. En la opción de End Wait dejar 0 segundos, para que no pase tiempo entre un shear rate y otro.

Melt Stretch Test

Consiste en imponer una velocidad de salida de material, para luego estirarlo a distintas velocidades. Es útil para saber la fuerza límite con la cual se puede estirar el material sin que se rompa.

1. Las primeras pestañas de parámetros son iguales que en un ensayo reológico.

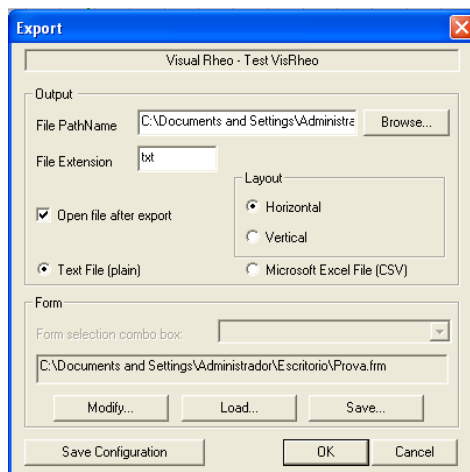
2. Melt stretching shared parameters. Dejar los valores que vienen predeterminados, sobretodo Pulley Diameter (diámetro de los rodillos). Cambiar la densidad según el material con el que se trabaje.

3. Test STEPS/MEASURES. Se tienen que introducir dos parámetros: la velocidad con la que sale el material por el capilar y la velocidad de los rodillos.
Para la velocidad de salida del material podemos determinar la velocidad del pistón, el MFI o una velocidad inicial de giro de los rodillos. Normalmente el ensayo es para un shear rate determinado, por lo tanto este shear rate se puede relacionar con una velocidad de pistón mediante un ensayo reológico.
Para la aceleración de los rodillos, si queremos que la velocidad sea constante hay que poner una aceleración pequeña. Si queremos per la fuerza límite de estiramiento 12 mm/s^2 es un valor válido.

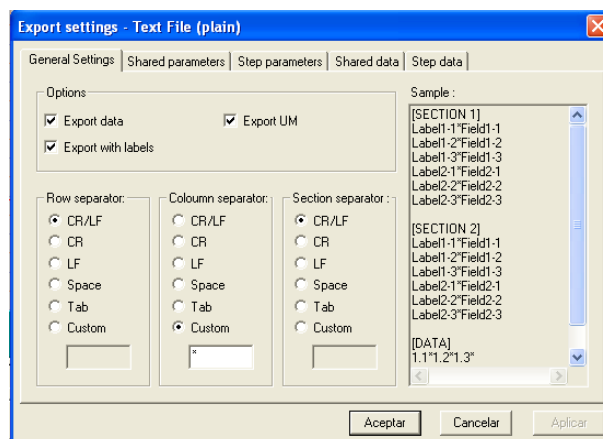
A2. Exportar de CSWMain a Excel

En CWMain

- Save Test
- File / Test Export



- File PathName → dónde se va a guardar el fichero con los datos
- File extension → txt
- Layout → horizontal
- • Text file (plain)
- Form / Modify

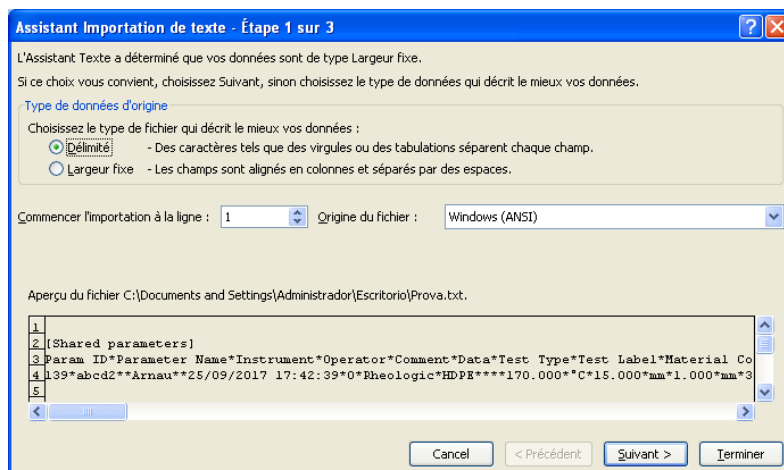


- Row separator → CR/LF
- Column separator → Custom → \$
- Section separator → CR/LF
- Aceptar → vuelve a la ventana principal de exportar

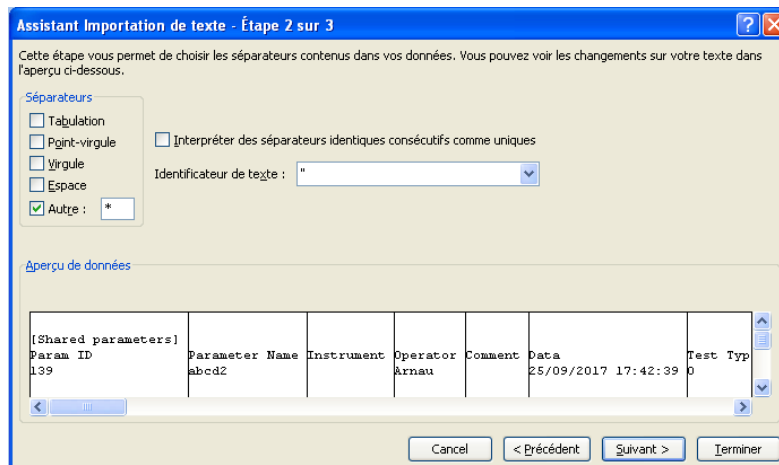
- Save configuration → guarda la forma que hemos definido en el paso anterior. Se guarda en un fichero, y de esta manera no hay que definir la forma cada vez que se exporta.
- OK → guarda un fichero txt en la carpeta que hemos seleccionado

ABRIR EXCEL

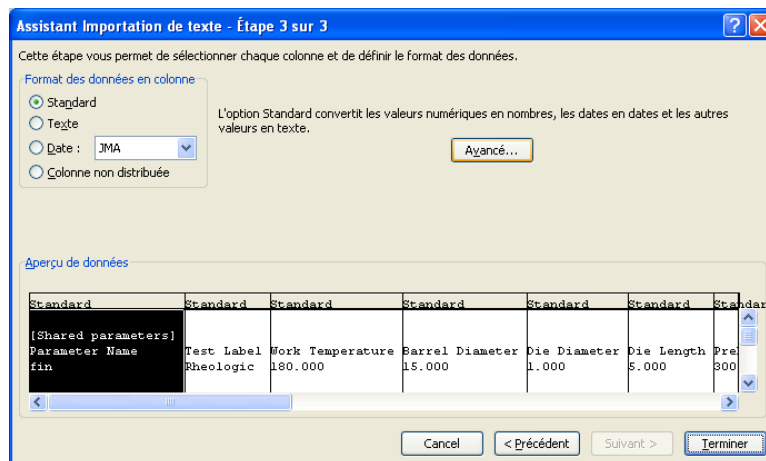
- Ouvrir → Type de fichiers → tous les fichiers → Buscar fichero
- Se abre el Assistant Importation de texte
 1. Type de données d'origine → •Délimité → Suivant



2. Séparateurs → Autre → Escribir \$ (utilizado de coloumn separator) → Suivant

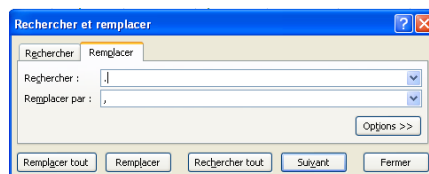


3. Format des données en colonne → • Standard → Click en Avancé...



Cuando se abra la ventana de Avancé... utilizar “,” para separar decimales, y en separador de miles quitar el punto.

- Se abre el EXCEL con todos los datos
- Con el fichero excel abierto, pulsar: “Ctrl” + “H”. Se abre la ventana de Remplacer.



- Rechercher: . (escribir un punto)
- Remplacer par: , (escribir una coma)
- Click en “Remplacer tout” y después en “Fermer”